

EINFLUSS OXIDISCHER OBERFLÄCHENFILME
AUF DIE VERFORMUNG UND SPANNUNGSRISS-
KORROSION METALLISCHER WERKSTOFFE,
DARGELEGT AN MESSING UND
UNLEGIERTEM STAHL

Dr. rer. nat. Elsbeth Wendler-Kalsch

1900

1981 ■ 222





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546212_0065

EINFLUSS OXIDISCHER OBERFLÄCHENFILME
AUF DIE VERFORMUNG UND SPANNUNGSRISS-
KORROSION METALLISCHER WERKSTOFFE,
DARGELEGT AN MESSING UND
UNLEGIERTEM STAHL

Der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg
als
Habilitationsschrift

vorgelegt von
Dr. rer. nat. Elsbeth Wendler-Kalsch

Erlangen 1980



Als Habilitationsschrift genehmigt vom
Fachbereich der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	19.02.1980
Tag der Habilitation:	07.11.1980
Dekan:	Prof. Dr. H. Niemann
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Kaesche
	Prof. Dr. H.-J. Engell
	Prof. Dr. B. Ilschner

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart begonnen und am Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg fortgesetzt.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-J. Engell für die Anregung der Arbeit und das stets entgegengebrachte Interesse.

Herrn Prof. Dr. H. Kaesche danke ich für die Möglichkeit, die Untersuchungen an seinem Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik fortzusetzen und für die wohlwollende Förderung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und insbesondere dem Bundesminister für Forschung und Technologie danke ich für die erhebliche und stete finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

Mein herzlicher Dank gilt Frau I. Neeb und Frau H. Kreutzer für die Durchführung der umfangreichen experimentellen Untersuchungen, ferner Frau B. Kaiser und Frau P. Kirsch für die metallographischen Prüfungen, Frau G. Wunder für die fotografischen Arbeiten und Herrn K. Werner für die Anfertigung der Strichzeichnungen.

Dank sage ich auch allen Institutsangehörigen, die mich durch zahlreiche Hilfestellungen unterstützt haben.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	4
2.	Untersuchungen am System Cu ₇₀ Zn ₃₀ -ammoniakalische Lösung	11
2.1	Elektrochemische Eigenschaften und Deckschichtenbildung	11
2.1.1	Kenntnisstand und Problemstellung	11
2.1.2	Experimentelle Bedingungen und Untersuchungsverfahren	13
2.1.3	Hinweise für das Vorliegen oxidischer Deckschichten aus dem Verlauf stationärer und instationärer Stromdichte-Potentialkurven	16
2.1.4	Galvanostatische Untersuchung der Deckschichtenbildung	24
2.1.5	Coulometrische und metallographische Untersuchungen der Oxidschichten	28
2.1.6	Einfluß des pH-Wertes auf die Stabilität der Oxidschichten beim freien Korrosionspotential	35
2.1.7	Schabversuche zur Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeit deckschichtfreier Cu ₇₀ Zn ₃₀ -Elektroden	37
2.1.8	Untersuchungen mit der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode	45
2.1.9	Schlußfolgerungen zur Deckschichtenbildung	57
2.2	Spannungsrißkorrosion der Cu ₇₀ Zn ₃₀ -Legierung in ammoniakalischer Lösung	60
2.2.1	Kenntnisstand und Problemstellung	60
2.2.2	Experimentelle Bedingungen und Untersuchungsverfahren	65
2.2.3	Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit im kathodischen Potentialbereich	67

	Seite
2.2.4 Spannungsrißkorrosion im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung	69
2.2.5 Spannungsrißkorrosion im Potentialbereich der CuO -Bildung	81
2.2.6 Spannungsrißkorrosionsverhalten im Potentialbereich der Mischoxidbildung	90
2.2.7 Spannungsrißkorrosionsverhalten unter freien Korrosionsbedingungen	93
2.2.8 Lochfraß und Spannungsrißkorrosion im Transpassivbereich	97
2.2.9 Wechsellipolarisationsversuche	110
2.2.10 Rißausbreitungsgeschwindigkeit	115
2.2.11 Einfluß der Oxidschichten bei plastischer Verformung von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ auf die Rißentstehung	122
2.2.12 Schlußfolgerungen und Mechanismus der Spannungsrißkorrosion von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$	150
 3. Untersuchungen am System unlegierter Stahl-Carbonatlösung	 165
3.1 Kenntnisstand und Problemstellung	165
3.2 Experimentelle Bedingungen und Untersuchungsverfahren	169
3.3 Stationäre und instationäre Stromdichte-Potentialkurven	173
3.4 Vergleich der SpRK-Prüfegergebnisse mit konstanter Dehngeschwindigkeit und konstanter Last	176
3.4.1 Versuche mit zeitlich konstanter Dehngeschwindigkeit	177
3.4.2 Einfluß der Dehngeschwindigkeit	183
3.4.3 Versuche mit zeitlich konstanter Zugbelastung	187
3.5 Einfluß der Art und Morphologie der oxidischen Deckschichten auf die Spannungsrißkorrosion	192

	Seite
3.5.1 Galvanostatische Untersuchung der Deckschichtenbildung	192
3.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Deckschichtenmorphologie	204
3.6 Untersuchungen zur Rißentstehung	216
3.6.1 Versuche zur dehnungsinduzierten Rißentstehung	216
3.6.2 Versuche zur spannungsinduzierten Rißentstehung	226
3.6.3 Einfluß der oxidischen Deckschichten auf die Rißentstehung	230
3.7 Einfluß des Repassivierungsverhaltens des Stahls auf die Spannungsrißkorrosion	237
3.8 Schlußfolgerungen und Mechanismus der Spannungsrißkorrosion von unlegiertem Stahl	248
4. Zusammenfassung und gemeinsame Gesichtspunkte beim SpRK-Verhalten von Cu70Zn30 und unlegiertem Stahl	260
5. Literaturverzeichnis	268

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Unter Spannungsrißkorrosion (SprK) versteht man die Bildung von Rissen, deren Entstehung und Ausbreitung nicht allein durch den Werkstoffzustand und die mechanische Spannung, sondern entscheidend durch das korrosive Medium und das Elektrodenpotential bestimmt wird. SprK kann nur eintreten, wenn das aus Metall und Angriffsmittel bestehende Korrosionssystem gewisse spezifische Eigenschaften besitzt. Zu diesen spezifischen Eigenschaften gehören unter anderem die elektrochemischen Bedingungen, wobei der Deckschichtenbildung eine besondere Bedeutung zukommt. Es wird heutzutage, unabhängig davon welchen Mechanismus man für die SprK heranzieht, allgemein akzeptiert, daß die Bildung einer Deckschicht an der Phasengrenze zwischen Metall und Angriffsmittel eine notwendige Voraussetzung für das Eintreten von SprK darstellt (1).

Eine große Bedeutung für die Spannungsrißkorrosion haben oxidische Deckschichten bzw. Passivschichten. Sie sind z.B. bei der SprK von unlegierten und niedriglegierten Stählen in Nitratlösungen (2) und Natronlauge (3), von Chrom-Nickel-Stählen in Magnesiumchloridlösungen (4) sowie von Titan (5) und Aluminiumlegierungen (6) in wäßrigen Halogenidlösungen nachgewiesen. Aus der Forderung einer Deckschichtbildung und der Tatsache, daß diese bei den einzelnen Korrosionssystemen aus thermodynamischen Gründen erst nach Überschreiten bestimmter Gleichgewichtspotentiale möglich ist, sollte man bezüglich der SprK-Anfälligkeit untere kritische Grenzpotentiale erwarten. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht beispielsweise der experimentelle Befund, daß bei einer Reihe von Titanlegierungen in wäßrigen halogenidhaltigen Lösungen der SprK-anfällige Potentialbereich durch das Ti/TiO_2 -Potential nach unten begrenzt ist (7). Kritische Grenzpotentiale werden aber auch bei einer Reihe anderer SprK-anfälliger Korrosionssysteme beobachtet.

Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß diese Grenzpotehtiale nicht nur durch die Deckschichtenpotehtiale, sondern auch entscheidend durch die Art und Höhe der mechanischen Beanspruchung des Werkstoffs mitbestimmt werden können, was das Zusammenwirken elektrochemischer und mechanischer Einflußgrößen anzeigt. So kann die interkristalline SprK unlegierter und niedriglegierter Stähle in Nitratlösungen erst nach Überschreiten eines zugspannungsabhängigen Korngrenzendurchbruchpotehtials im Passivbereich auftreten, bei hinreichend hoher Zugspannung das Grenzpotehtial aber bis in den Anfangsbereich der Deckschichtbildung erniedrigt werden (8). Auch bei der transkristallinen SprK austenitischer CrNi-Stähle in $MgCl_2$ -Lösungen wurde eine Zugspannungsabhängigkeit des kritischen Grenzpotehtials nachgewiesen (9). Andererseits konnte aber auch festgestellt werden, daß eine Verschiebung des Passivierungspotehtials an diesem System durch eine kathodische Vorpolarisation, wegen einer hierbei entstehenden Salzdeckschicht, auch eine Verschiebung des für die angewandte Zugspannung maßgeblichen unteren Grenzpotehtials der SprK zur Folge hatte (10), was wiederum anzeigt, daß zwar das kritische Grenzpotehtial für die SprK durch die Zugspannung bzw. die durch sie bedingten Verformungsvorgänge mitbestimmt wird, darüber hinaus aber auch die Forderung der Passivität erfüllt sein muß.

Diese Forderung erscheint insofern plausibel, als sich der für die Rißentstehung erforderliche örtliche Korrosionsangriff an Deckschichtverletzungen, die durch die mechanische Verformung des Metalls im SprK-Versuch entstehen können, realisieren läßt. So kann an einer entstehenden Gleitstufe der Probenoberfläche, falls die Stufenhöhe die Dicke der Deckschicht übersteigt, aktives Metall freigelegt werden und zu einem lokalen Korrosionsangriff führen. In einer derartigen Zone setzt zwar sofort eine Ausheilung der Schicht durch laterales Wachstum ein, aber es wird nun vom

Verhältnis der Abgleitgeschwindigkeit zur Schichtausbreitungsgeschwindigkeit abhängen, ob eine derartige Stelle vollständig repassiviert und damit unter Umständen für die SpRK unwirksam wird oder durch hinreichend hohe Abgleitgeschwindigkeiten zu einer stationär deckschichtfreien Kerbspitze führt, an der die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls um Zehnerpotenzen schneller erfolgen kann als bei intakter Deckschicht und damit ein Rißwachstum ermöglicht. Nach diesen Vorstellungen muß eine plastische Verformung eines deckschichtbehafteten Metalls in einem korrosiven Medium nicht notwendigerweise zu SpRK führen und die Deckschichtbildung stellt eine zwar notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für das Auslösen von SpRK-Vorgängen dar. Die geschilderten Vorstellungen gestatten es damit auch zu verstehen, warum nur in bestimmten Metall-Elektrolyt-Systemen und nur unter bestimmten elektrochemischen Bedingungen Spannungsrißkorrosion eintritt.

Was den Einfluß der Verformung des Metalls auf die SpRK betrifft, so scheint es nicht nur auf die makroskopische Gesamtverformung des Werkstoffs, sondern vielmehr auch auf die werkstoffbedingten Verformungseigenschaften anzukommen (11). So sollte nach den obigen Ausführungen bei grobgleitenden deckschichtbildenden Metallen die SpRK-Anfälligkeit begünstigt werden (1), da einerseits die Abgleitgeschwindigkeit mit dem Gleitbandabstand steigt und darüber hinaus mit zunehmender Gleitstufenhöhe die Repassivierung der ungeschützten Bereiche zunehmend schwieriger wird und somit eine stärkere örtlich begrenzte Korrosion zu erwarten ist, was bei zahlreichen Korrosionssystemen auch tatsächlich zu beobachten ist (1, 12 bis 15). Für die Rißentstehung muß dabei nicht notwendigerweise eine makroskopische plastische Verformung des Metalls stattfinden, unter Umständen genügen lokale plastische Verformungen, die beispielsweise an Oberflächendefekten wegen der hier vorliegenden Spannungsspitzen bei der mechanischen Belastung auftreten, um

eine primäre Deckschichtverletzung und einen kerb-artigen Korrosionsangriff hervorzurufen. Mit Annäherung an den Kerbgrund steigt die Spannung an, bis die Fließgrenze des Metalls überschritten ist. Am Kerbgrund bildet sich daher stets eine plastische Zone aus, die sich bei der Ausbreitung des Spannungskorrosionsrisses mit der Rißspitze durch den Werkstoff bewegt und an den Rißflanken eine Verformungszone hinterläßt (1). Diese bedingt eine Anreicherung und Aufstauung von Versetzungen und somit eine Konzentration der Gleitvorgänge auf die Kerbspitze und kann so durch alternierendes Aufreißen bzw. Unterbinden der Ausheilvorgänge der Schicht eine örtliche Begrenzung der anodischen Metallauflösung auf die Spitze des wachsenden Risses bewirken.

Die erreichbaren Geschwindigkeiten der Rißausbreitung sollten nach diesem SpRK-Modell in der gleichen Größenordnung liegen wie die maximal beobachteten Abtragungsgeschwindigkeiten von korrodierenden deckschichtfreien Metallen. Inwieweit das zutrifft, läßt sich aufgrund der bisherigen experimentellen Ergebnisse nicht eindeutig klären. Es scheint jedenfalls Korrosionssysteme zu geben, bei denen sich unter Zugrundelegung der gemessenen maximalen Stromdichten Abtragungsgeschwindigkeiten ergeben, die mit den experimentell ermittelten Rißausbreitungsgeschwindigkeiten in Einklang stehen. So läßt sich beispielsweise die an Eisen in schwefelsaurer Lösung gemessene max. Stromdichte von $5 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (16), die einer Abtragungsgeschwindigkeit von $2 \cdot 10^{-5} \text{ m/sec}$ entspricht, mit den beobachteten Rißgeschwindigkeiten an technischem Eisen in Nitratlösung bis zu 10^{-6} m/sec gut vereinbaren (2, 17). Dies scheint jedoch nicht für alle SpRK-Systeme zuzutreffen. Die schnellsten bisher gemessenen Spannungskorrosionsrisse in Aluminium (18) und Titanwerkstoffen (19) breiten sich um Größenordnungen schneller aus als das nach der anodischen Metallauflösung am aktiven Rißgrund möglich erscheint.

Insofern bleibt das dargelegte Modell der Spannungsrißkorrosion nur eine Hypothese, die für das eine oder andere SpRK-System möglich, vielleicht auch wahrscheinlich erscheint, aber nicht streng zu beweisen ist, solange es an entscheidenden Experimenten fehlt, um das Modell zu einer quantitativen Theorie auszubauen. Da SpRK-Erscheinungen vornehmlich an Legierungen auftreten, ist die anodische Auflösung der Legierung an der aktiven Rißspitze mit Sicherheit weit komplizierter anzunehmen als dies in dem einfachen Aktiv-Passiv-Modell geschehen ist. Das gilt insbesondere für die anodische Auflösung von Legierungen mit stark unterschiedlichem elektrochemischen Verhalten der einzelnen Legierungskomponenten, da sie nicht notwendigerweise in Form eines gleichmäßigen Angriffs erfolgen muß (20, 21).

Ferner enthält das Modell keinerlei Ansätze für eine Begründung, warum der Rißverlauf bei einigen Korrosionssystemen trans-, bei anderen interkristallin ist, oder bei ein und demselben System, wie beispielsweise bei einigen Kupferbasislegierungen, der Rißfortschritt inter- und/oder transkristallin erfolgen kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, am Beispiel eines unlegierten Stahls in Carbonatlösung und einer Kupfer-Zinklegierung ($\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$) in ammoniakalischer Lösung, den Einfluß der Deckschichtenbildung bei der Verformung dieser Werkstoffe auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten eingehender zu untersuchen. Da die Legierung $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ zu Grobgleitung neigt (14) und bei Verformung starke Versetzungsaufstauungen in Gleitbändern zu erwarten sind, ist gerade diese Legierung besonders geeignet, um die Auswirkung starker und permanenter Deckschichtverletzungen durch Abgleitvorgänge auf das SpRK-Verhalten und insbesondere auch auf die Art des entstehenden trans- bzw. interkristallinen Rißweges zu untersuchen. Da bei dieser Modellvorstellung der Deckschichtbildung eine erhebliche Bedeutung zukommt, anderer-

seits aber gerade von Messing in ammoniakalischer Lösung immer wieder behauptet wird, daß eine SprK-Anfälligkeit prinzipiell auch unter deckschichtfreien Bedingungen möglich sei (22 bis 25), wurde diese Fragestellung mit in die Untersuchungen einbezogen. Darüber hinaus ergibt sich bei dieser Legierung, deren Einzelkomponenten Kupfer und Zink stark unterschiedliche Normalpotentiale aufweisen ($E^\circ_{\text{Cu/Cu}^{++}} = 0,337 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} = -0,763 \text{ V}$), die Notwendigkeit, die Art und Geschwindigkeit der Legierungsauflösung an geschabten, vollständig deckschichtfreien Oberflächen zu untersuchen, da diese Bedingungen an der aktiven Spitze eines sich ausbreitenden Spannungskorrosionsrisses vorherrschen sollten.

Beim Einfluß der Deckschichtenbildung und der Verformung ferritischer unlegierter und niedriglegierter Stähle auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten stellt sich insbesondere die Frage, warum die interkristalline Rißbildung derartiger Stähle in schwach sauren Nitratlösungen in Abhängigkeit von der jeweils aufgeprägten Nennspannung sich über den gesamten Deckschichtenbereich erstrecken kann (8), während sie in alkalischen Medien stets auf einen äußerst schmalen kritischen Potentialbereich zu Beginn der Passivierung beschränkt bleibt (3). Da diese Stähle außerdem eine deutlich ausgeprägte untere kritische Grenzspannung aufweisen, unterhalb derer keine Rißbildung auftritt, und diese Grenzspannung in Abhängigkeit von den technologischen Eigenschaften des Stahls und dem Korrosionsmedium deutlich unterhalb der Streckgrenze oder auch nahe der Bruchfestigkeit auftreten kann (26), bedarf es einer Klärung, inwieweit die Rißentstehung ursächlich durch mechanische Spannungen oder die durch sie bedingte elastische bzw. plastische Verformung ausgelöst wird. Zur Klärung dieser Problemstellung wurden Untersuchungen an einem unlegierten Stahl (St 36) in Ammoniumcarbonat- und Alkalicarbonat/Bicarbonatlösungen durchgeführt. Dabei wurde nicht nur der Einfluß

der Art und Höhe der mechanischen Beanspruchung des Stahls auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten untersucht, sondern auch der Frage nachgegangen, inwieweit die Verformungsgeschwindigkeit des Werkstoffs von Einfluß auf die Entstehung und Ausbreitung von Spannungskorrosionsrissen sein kann. Diesen Zusammenhängen wird nicht nur im Hinblick auf das weiter oben dargelegte Aktiv-Passiv-Modell der Spannungsrißkorrosion eine erhebliche Bedeutung beigemessen, sie sind auch entscheidend wichtig für künftig anzuwendende SpRK-Prüfverfahren zur Ermittlung und Klärung der SpRK-Beständigkeit metallischer Werkstoffe in der Praxis.

2. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -AMMONIAKALISCHE LÖSUNG

2.1 Elektrochemische Eigenschaften und Deckschichten- bildung

2.1.1 KENNTNISSTAND UND PROBLEMSTELLUNG

Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit wird der Deckschichtenbildung, als ein wesentlicher Parameter der Spannungsrißkorrosion (SpRK), eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wie seit langem bekannt, stellen ammoniakalische Lösungen für CuZn-Legierungen spezifische SpRK-auslösende Angriffsmittel dar (22, 25, 27). Aber gerade die typische 1M ammoniakalische rißerzeugende Prüflösung führt nach zahlreichen Untersuchungen verschiedener Autoren (22-25, 27-31) nur unter Zusatz bestimmter Cu^{++} -Gehalte und nur in ganz bestimmten pH-Bereichen des Elektrolyten zur Ausbildung oxidischer Deckschichten, was in Einklang mit dem von Hoar und Rothwell (23) aufgestellten Potential-pH-Diagramm für das System $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ steht und die Existenz zweier thermodynamischer Cu_2O -Stabilitätsbereiche von pH 3 bis 7,3 und oberhalb pH 11,2 anzeigt (Abb. 1).

Aufgrund dieser Ergebnisse werden ammoniakalische Lösungen in Abhängigkeit von ihrem pH-Wert und ihrem Cu^{++} -Gehalt üblicherweise in sogenannte deckschichtbildende und nicht-deckschichtbildende Elektrolyte unterteilt. In den letzteren soll Messing einer gleichmäßigen selektiven Korrosion unterliegen, wobei Zink als unedlere Legierungskomponente bevorzugt aufgelöst wird (28 bis 30). Nach Jenkins und Durham (31) beschränkt sich die selektive Korrosion nur auf den Beginn des Korrosionsvorgangs, während nach längerer Korrosionsdauer schließlich gleichmäßige Legierungsauflösung zu beobachten ist. In den deckschichtbildenden neutralen und stärker alkalischen Elektrolyten wird nach Mattson (22),

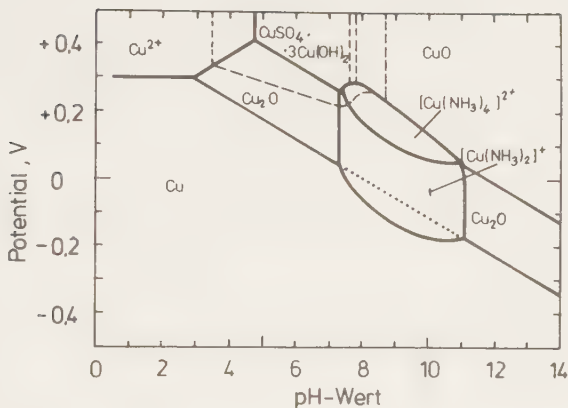


Abb. 1:

Potential-pH-Diagramm des Systems Cu-NH₃-H₂O;
1M (NH₃+NH₄⁺), 0,05 M Cu²⁺, 25 °C (nach Hoar und
Rothwell (23))

Hoar und Booker (28) als Primärschritt ebenfalls eine selektive Zinkauflösung angenommen, während Kupfer, das mit zahlreichen Leerstellen behaftet im Gitterverband zurückbleibt und damit eine erhöhte Reaktionsfähigkeit aufweist, schließlich zur Ausbildung schwarzer oxidischer Deckschichten, sogenannter "tarnishing layers", führt. Die chemische Konstitution des Oxids wird mit Cu₂O angegeben (22, 23, 24, 27, 28).

Da CuZn-Legierungen sowohl in deckschichtbildenden als auch nicht-deckschichtbildenden ammoniakalischen Lösungen SpRK-anfällig sind, zeichnet sich die Problemstellung ab, ob Spannungsrißkorrosionsvorgänge beim vorliegenden Korrosionssystem grundsätzlich auch unter deckschichtfreien Bedingungen ablaufen können, oder ob unter diesen Oberflächen-

zuständen möglicherweise sehr dünne optisch unsichtbare und weniger gut nachweisbare Oberflächenfilme vorhanden sind. Da dieser Fragestellung eine erhebliche Bedeutung beigemessen wird, wurde das elektrochemische Verhalten und insbesondere die Deckschichtenbildung des Messings am Beispiel der Legierung Cu70Zn30 in neutraler und schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung, als typische Beispiele für eine deckschichtbildende und eine nicht-deckschichtbildende Lösung, nochmals eingehend untersucht.

2.1.2 EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN UND UNTERSUCHUNGSVERFAHREN

Der Versuchswerkstoff bestand aus homogenem α -Messing mit 69,82% Cu und 30,14% Zn; die Verunreinigungen beliefen sich auf $Pb < 0,01$, $Fe < 0,005$, $Sn < 0,001$, $Al < 0,003$, $Ni < 0,01$, $Mn < 0,01$, $P < 0,003$ und $As < 0,003\%$. Diese Legierung wird im folgenden mit Cu70Zn30 bezeichnet. Zu Vergleichszwecken dienten Elektroden aus reinem Kupfer (99,999 Cu) und reinem Zink (99,999 Zn). Als Versuchselektrode kamen $0,9 \text{ cm}^2$ große Scheibenelektroden in Anwendung, die zur Gewährleistung einer guten Reproduzierbarkeit der Meßwerte vor jeder Messung geschliffen und poliert wurden. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platinblech, und das Elektrodenpotential wurde gegen eine 1 N Kalomelelektrode gemessen und stets auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet.

Als Angriffsmittel dienten Cu^{++} -freie und Cu^{++} -haltige $[NH_3 + (NH_4)_2SO_4]$ -Lösungen mit einer Gesamtkonzentration an Stickstoffspezies von 1 Mol. Der gewünschte pH-Wert wurde durch Variation des $NH_3/(NH_4)_2SO_4$ -Verhältnisses eingestellt.

Die Ermittlung und Identifizierung der Elektrodenreaktionen erfolgte mit den in der Elektrochemie üblichen potentiostatischen, potentiodynamischen und galvanostatischen Meßver-

fahren sowie intermittiert galvanostatischen Ladekurven, bei denen der Stromfluß periodisch unterbrochen wird (32). Zur Messung kathodischer galvanostatischer Entladekurven an vorpassivierten Elektroden diente eine Versuchseinrichtung, die sich innerhalb weniger μsec von einer potentiostatischen in eine galvanostatische Meßanordnung umschalten ließ.

Zum Nachweis des Vorhandenseins und zur Klärung des Einflusses oxidischer Deckschichten auf die Korrosionsgeschwindigkeit wurden Schabversuche an einer Ringelektrode, an deren Oberfläche eine rotierende Aluminiumoxidschneide kontinuierlich schabte, durchgeführt (Abb. 2). Diese Methode

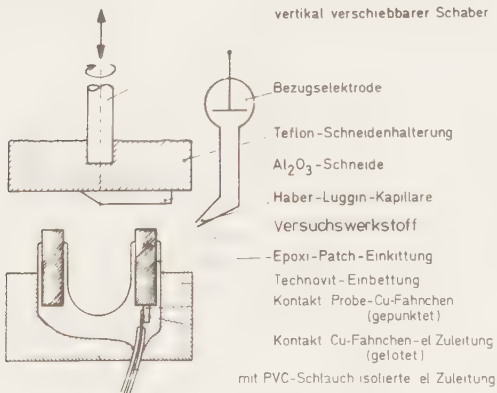
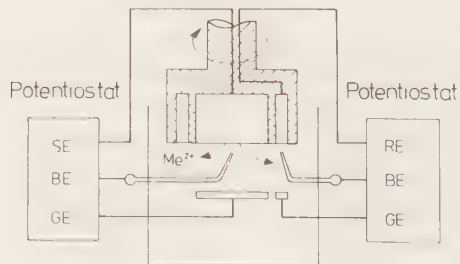


Abb. 2:

Schematische Darstellung der Schabelektrode mit rotierender Al_2O_3 -Schneide

gestattet durch hinreichend schnelles Schaben während der elektrochemischen Messung eine weitgehend deckschichtfreie Metalloberfläche zu erzielen (33) und das Verhalten einer frisch erzeugten aktiven Metalloberfläche zu untersuchen.

Zur Aufklärung, inwieweit die Legierungskorrosion von Cu70Zn30 selektiv bzw. simultan erfolgt, wurde die Meßmethode der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode (34) mit einer Scheibenelektrode aus dem Versuchswerkstoff und einer Edelmetall-Ringelektrode herangezogen (Abb. 3). Bei dieser Versuchsanordnung sind Scheibe wie Ring jeweils für sich Elektroden in potentiostatischen Meßanordnungen, wobei eine der beiden Elektroden zur Vermeidung einer eventuellen elektrischen Beeinflussung mit einem erdfreien batteriebetriebenen Potentiostaten gesteuert wird. Durch Rotation der Elektrodenanordnung werden die an der CuZn-Scheibe ano-



SE = Scheibenelektrode
RE = Ringelektrode
BE = Bezugselektrode
GE = Gegenelektrode

Abb. 3:

Meßanordnung der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode

disch in Lösung gehenden Zink- und Kupferionen vom Flüssigkeitsstrom am Ring vorbeigeführt und lassen sich dort durch geeignete Wahl der aufgeprägten Oxydations- bzw. Reduktionspotentiale nach Art und Wertigkeit sowie Konzentration der jeweils in Lösung gegangenen Ionen nachweisen. Rein qualitativ kann man durch einfache Polarisationsversuche sofort die Frage entscheiden, ob und in welchen Potentialbereichen die Legierungskorrosion selektiv bzw. simultan erfolgt.

2.1.3 HINWEISE FÜR DAS VORLIEGEN OXIDISCHER DECKSCHICHTEN AUS DEM VERLAUF STATIONÄRER UND INSTATIONÄRER STROM- DICHTE-POTENTIALKURVEN

Zur Überprüfung, inwieweit sich das elektrochemische Verhalten von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in der sogenannten deckschichtbildenden neutralen und nicht-deckschichtbildenden schwach alkalischen ammoniakalischen Lösung unterscheidet, wurden zunächst quasistationäre Stromdichte-Potentialkurven in Cu^{++} -freien Lösungen der pH-Werte 6,9 und 8,7 gemessen (Abb. 4). Ein Vergleich der bei beiden pH-Werten erhaltenen Ergebnisse zeigt, daß sich die stationären $\epsilon(i)$ -Kurven in ihrem charakteristischen Verlauf nicht grundsätzlich unterscheiden. Jeweils ausgehend von der Wasserstoffabscheidung wird mit abnehmender kathodischer Polarisation in einem weiten Potentialbereich von fast 1 V ein geringer kathodischer Gesamtstrom gemessen, der aus der Sauerstoffreduktion der Lösung resultiert. Eine merkliche Zinkauflösung findet in diesem Potentialbereich nicht statt. Nach Überschreiten der Ruhepotentialwerte geben beide Stromdichte-Potentialkurven durch schwach ausgeprägte Stromdichtemaxima bzw. Stromplateaus Hinweise für eine bei gleichzeitiger Legierungsauflösung einsetzende Deckschichtenbildung. Zwei deutliche Farbumschläge der Elektrodenoberfläche von messing-

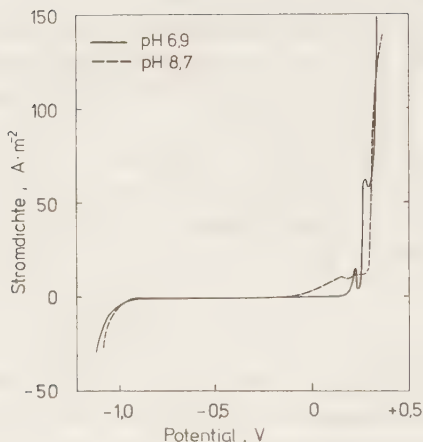


Abb. 4:

Potentiostatische quasistationäre Stromdichte-Potentialkurven von Cu70Zn30 in ammoniakalischer Lösung, pH 6,9 und 8,7

farben zu oliv bis braun und schließlich tiefschwarz unterstützen diese Annahme und sprechen für die Ausbildung zweier verschiedener Oxydationsprodukte. Entgegen den Erwartungen nach dem Potential-pH-Diagramm des Systems Cu-NH₃-H₂O (23), treten auch in der schwach alkalischen Lösung optisch sichtbare Oberflächenfilme auf. Die charakteristischen Farben der Oberflächenschichten lassen auf Cu₂O und CuO schließen (35). Beide Oxidschichten wirken auf Messing in ammoniakalischer Lösung zwar korrosionshemmend, sie können jedoch nicht als echte Passivoxide bezeichnet werden, da die stationären Auflösungsstromdichten von ~10 A·m⁻² die Größenordnung üblicher Passivströme weit übersteigen. Mit weiter zunehmender anodischer Polarisierung der Legierung werden schließlich in den Lösungen beider pH-Werte Durchbruchpotentiale erreicht, oberhalb derer eine starke Legierungsauflösung einsetzt.

Weitere Informationen über die Deckschichtenbildung von Cu₇₀Zn₃₀ ließen sich durch instationäre Untersuchungen gewinnen. Dazu zeigt Abb. 5 potentiodynamische Stromdich-

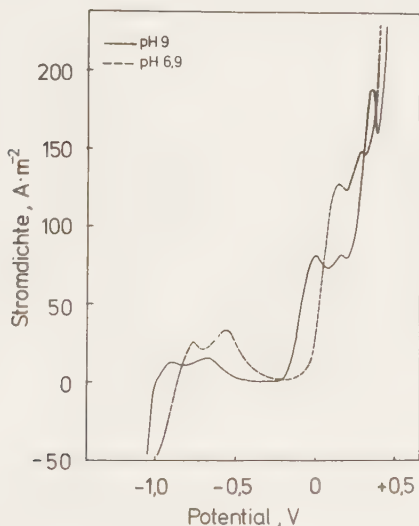


Abb. 5:

Potentiokinetische Stromdichte-Potentialkurven an Cu₇₀Zn₃₀ in 1M ammoniakalischer Lösung, pH 6,9 und 9, $dE/dt=0,87 \text{ V/min}$

te-Potentialkurven an ruhenden Cu₇₀Zn₃₀-Elektroden in Cu⁺⁺-freien ammoniakalischen Lösungen der pH-Werte 6,9 und 9, deren charakteristische Verläufe mit mehreren ausgeprägten Stromdichtemaxima und einer pH-Abhängigkeit von 59 mV/pH auf die Bildung und Umwandlung verschiedener oxidischer Deckschichten hinweist. Ein wahrer pH-Einfluß äußert sich neben dieser thermodynamisch begründeten Verschiebung der $\epsilon(i)$ -Kurven nur bei stärkerer anodischer Polarisation. Im Unterschied zur neutralen Lösung, wird in schwach alkalischen ebenso wie in stark alkalischen Lösun-

gen an ruhenden Elektroden kurz vor Erreichen des endgültigen Durchbruchpotentials ein zusätzliches Stromdichtemaximum beobachtet, das zur Ausfällung eines bläulichen Niederschlags führt, der, wie später gezeigt wird, aus Kupferhydroxid mit einem merklichen Anteil Zink besteht.

Im Vergleich zu stationären Untersuchungen (Abb. 4) machen sich unter instationären Versuchsbedingungen (Abb. 5), insbesondere auch im stark kathodischen Potentialbereich, deutliche Oxydationsvorgänge bemerkbar, die eine Deckschichtenbildung der Zinkkomponente der Legierung vermuten lassen. Zur Sicherstellung dieser Annahme wurden parallele Untersuchungen an reinem Zink und reinem Kupfer durchgeführt. Ein Vergleich der $\epsilon(i)$ -Kurven der drei Metalle veranschaulicht (Abb. 6), daß sich Cu70Zn30 im anodischen Potentialbereich weitgehend wie reines Kupfer verhält und im kathodischen Potentialbereich eher Parallelen mit reinem Zink festzustellen sind. Da sowohl am Cu70Zn30 als auch reinem Zink unmittelbar oberhalb -1 V ein instationäres Stromdichtemaximum auftritt, das je nach Potentialvorschubgeschwindigkeit an beiden Metallen in zwei Maxima aufspaltet, kann die Ausbildung verschiedener Modifikationen des Zinkoxids bzw. Zinkhydroxids, entsprechend den Reaktionsgleichungen



angenommen werden. Nach Feitknecht (36) berechnet sich die freie Reaktionsenthalpie dieser Reaktionen je nach Art der auftretenden Modifikation des ZnO bzw. Zn(OH)_2 zu -18,48 Kcal bis -20,23 Kcal, was zu einem Gleichgewichtspotential von

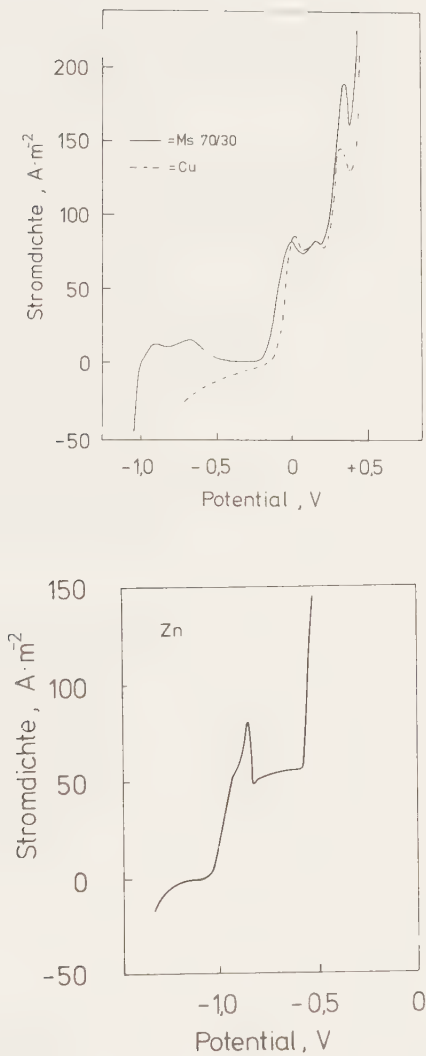


Abb. 6:

Potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven an Cu und Cu70Zn30 (a) sowie Zn (b) in ammoniakalischer Lösung, pH 9, $d\epsilon/dt=0,87 \text{ V/min}$

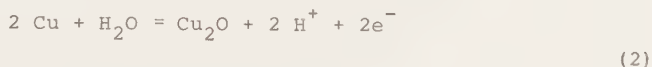
$$\begin{aligned} E_{\text{Zn/ZnO}} &= -0,42 (\pm 0,02) - 0,059 \text{ pH} - 0,029 \cdot \log \gamma_{\text{Zn}} \quad (1 \text{ b}) \\ E_{\text{Zn/Zn(OH)}_2} & \end{aligned}$$

führt. Der Passivierungsvorgang läuft, wie man am Auftreten zweier Stromdichtemaxima erkennt, vermutlich in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten ab. Ein analoges Verhalten wird von Kaesche (37) an reinem Zink in 0,1 N NaOH beobachtet und mit dem Auftreten eines Primärfilms aus porösem Zn(OH)_2 und der Passivierung durch dichtes ZnO gedeutet. Der Einfluß der verminderten Aktivität des Zinks in der Legierung Cu70Zn30, der sich erwartungsgemäß in einer Verschiebung des Elektrodenpotentials für die ZnO bzw. Zn(OH)_2 -Bildung zu positiveren Potentialwerten äußert, ist zumindest unter instationären Bedingungen wesentlich stärker als das aufgrund der Legierungskonzentration nach Gleichung (1) zu erwarten wäre.

Ein gravierender Unterschied zwischen dem elektrochemischen Verhalten von Cu70Zn30 und Zn in ammoniakalischer Lösung besteht darin, daß am reinen Zink bei ca. -0,6 V ein Durchbruchpotential auftritt, nach dessen Überschreiten hohe anodische Ströme fließen (Abb. 6 b). Bei Cu70Zn30 konnte ein derartiges Durchbruchpotential, das Entzinkungserscheinungen erwarten ließe, nicht beobachtet werden und nach metallographischen Untersuchungen war auch keine merkliche Entzinkung nachweisbar.

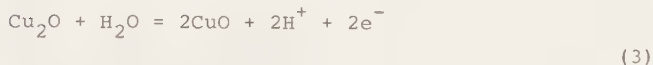
Aus parallelen Untersuchungen an reinem Cu und Cu70Zn30 (Abb. 6 a) kann geschlossen werden, daß sich die Legierung im anodischen Potentialbereich elektrochemisch annähernd wie reines Kupfer verhält. Lediglich ist der instationäre Ruhepotentialwert von Cu70Zn30 im Vergleich zu Cu zu etwas negativeren Potentialwerten verschoben. Die im positiven Potentialbereich auftretenden Stromdichtemaxima lassen sich

durch Vergleich mit den thermodynamischen Daten des Systems Cu-H₂O (38) den Elektrodenreaktionen



$$\varepsilon_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}} = 0,471 - 0,059 \text{ pH}^*$$

und



$$\varepsilon_{\text{Cu}_2\text{O/CuO}} = 0,669 - 0,059 \text{ pH}$$

zuordnen und bestätigen somit die unter stationären Bedingungen gewonnene Aussage, daß bei der Deckschichtenbildung durch die Kupferkomponente des Messings, unabhängig vom pH-Wert der Lösung, sowohl Cu₂O als auch CuO entstehen kann.

Zur Beurteilung, inwieweit das analoge elektrochemische Verhalten der Cu70Zn30-Legierung unter stark kathodischer Polarisation mit reinem Zink und im anodischen Bereich mit reinem Kupfer typisch für ammoniakalische Lösungen ist, wurden analoge Untersuchungen an Messing und seinen Legierungskomponenten in ammoniakfreier Lösung durchgeführt. In Abb. 7 sind die Ergebnisse potentiodynamischer Stromdichte-Potentialmessungen an Cu, Zn und Cu70Zn30 in 0,1 N NaOH zusammengestellt. Beim Vergleich der einzelnen Stromdichte-Potentialkurven erkennt man ohne weiteres wiederum die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs von Messing im stark negativen

* Der Einfluß der verminderten Aktivität des Kupfers in der Legierung Cu70Zn30 kann rechnerisch unberücksichtigt bleiben, da bei der vorliegenden Legierungskonzentration die theoretische Korrektur innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

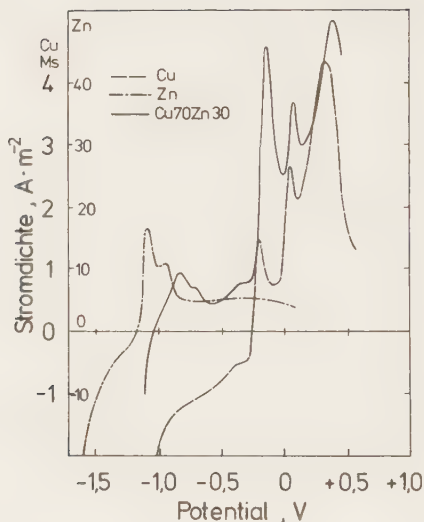


Abb. 7:

Potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven an Cu, Zn und Cu70Zn30 in 0,1 N NaOH, $d\varepsilon/dt=1,3$ V/min

Potentialbereich mit Zink und bei positiveren Potentialen mit Kupfer. Die Zinkoxydation des Messings erfolgt durch die verminderte Aktivität des Zinks in der Legierung wiederum mit einer merklichen Potentialverschiebung. Aber auch bei der Oxydation der Kupferkomponente der Legierung macht sich trotz theoretisch vernachlässigbarer Verminderung der Kupferaktivität eine geringfügige Verschiebung der Oxydationspeaks bemerkbar.

Nach den Ergebnissen der Abbildungen 6 und 7 ist das elektrochemische Verhalten der Legierung Cu70Zn30 bezüglich Bildung und Umwandlung der einzelnen Oxydationsprodukte

in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential stets ähnlich dem von reinem Zink bzw. reinem Kupfer und bei konstantem pH-Wert auch weitgehend unabhängig von der Art der Korrosionslösung. Insbesondere kann Ammoniak die Deckschichtenbildung des Messings in schwach alkalischer Lösung, entgegen bisheriger Annahmen, nicht unterbinden.

2.1.4 GALVANOSTATISCHE UNTERSUCHUNG DER DECKSCHICHTENBILDUNG

Auch durch galvanostatische Einschaltmessungen läßt sich sowohl in neutraler als auch schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung die Bildung und Umwandlung oxidischer Deckschichten des Messings nachweisen. Abb. 8 zeigt hierzu typische galvanostatische Ladekurven an reinem Kupfer und Cu₇₀Zn₃₀ in Lösungen der pH-Werte 6,9 und 8,7 nach jeweils vorausgehender kathodischer Polarisierung. Im Vergleich zu reinem Kupfer weist das Potential-Zeitverhalten von Cu₇₀Zn₃₀ unabhängig vom pH-Wert der Lösung ein zusätzliches Potentialniveau bei einem negativen Elektrodenpotential auf, das durch die Oxydation der Zinkkomponente der Legierung verursacht wird. Die Oxydation der Kupferkomponente zu Cu₂O setzt dadurch verzögert ein, läuft insgesamt etwas langsamer ab als bei reinem Kupfer und führt häufig zu einer weniger gut ausgeprägten Cu₂O/CuO-Potentialstufe, was sich mit dem Vorhandensein von Oxidgemischen deuten läßt.

Im Unterschied zur neutralen Lösung und entsprechend den Ergebnissen potentiodynamischer Untersuchungen, wird im schwach alkalischen Elektrolyten bei hinreichend hoher galvanostatischer anodischer Polarisierung wiederum neben der Bildung von Cu₂O und CuO, eine Ausfällung von Kupferhydroxid beobachtet, deren Beginn durch ein Überspringen des Elektrodenpotentials in der Ladekurve angezeigt wird.

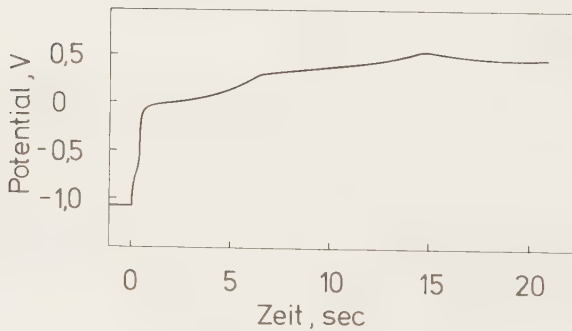
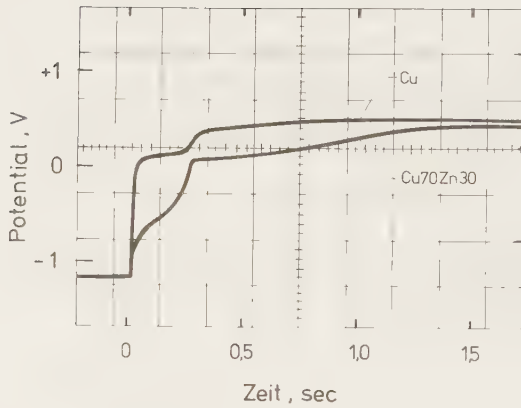


Abb. 8:

Galvanostatische anodische Ladekurven von Cu und Cu70Zn30 in ammoniakalischer Lösung nach vorausgehender kathodischer Entladung bei ca. -1,1 V
a. Cu und Cu70Zn30, pH 6,9, $i = \pm 62,5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$
b. Cu70Zn30, pH 8,7, $i = \pm 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

Durch Elimination der Polarisationsbeträge, der in den mit unterschiedlichen Stromdichten gemessenen Lade- und Entladekurven auftretenden Oxydations- und Reduktionsniveaus, ergeben sich für die an Cu70Zn30 sowohl in neutraler als auch schwach alkalischer Lösung ablaufenden Elektrodenreaktionen die Gleichgewichtspotentiale Zn/ZnO , $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ entsprechend den Reaktionsgleichungen 1 bis 3 (Seite 19, 21 und 22). Ergebnisse derartiger Auswertungen sind in Abb. 9 für pH 9 dargestellt.

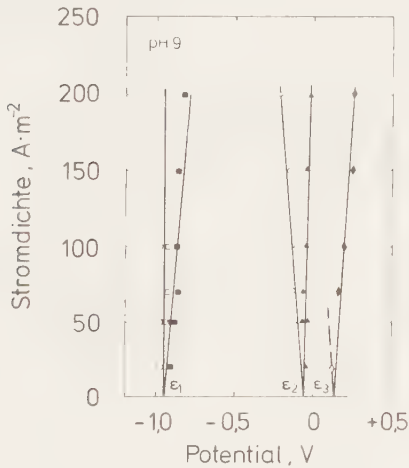


Abb. 9:

Ermittlung der Gleichgewichtspotentiale der an Cu70Zn30 ablaufenden Elektrodenreaktionen aus galvanostatischen Lade- und Entladekurven unterschiedlicher Polarisationsstromdichten, pH 9
 volle Symbole: oxydierende Bedingungen
 offene Symbole: reduzierende Bedingungen

$\epsilon_1 = \epsilon_{\text{Zn/ZnO}}$, $\epsilon_2 = \epsilon_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}$, $\epsilon_3 = \epsilon_{\text{Cu}_2\text{O/CuO}}$

Eine besonders zweckmäßige Methode zur Ermittlung der in Frage kommenden Elektrodenreaktionen besteht auch in der Aufnahme von intermittierten Lade- und Entladekurven bei Vorgabe einer Folge von Stromrechteckimpulsen mit geeigneten Belastungs- und Ruhezeiten. Da diese Versuchstechnik die laufende Registrierung des Elektrodenpotentials sowohl unter Stromfluß als auch gesamtstromlos gestattet, können die Gleichgewichtspotentiale für die ablaufenden Elektrodenreaktionen näherungsweise unmittelbar aus der stromlosen Hüllkurve abgelesen werden. Wie das Beispiel einer derartigen Messung an Cu70Zn30 in neutraler Lösung zeigt (Abb. 10),

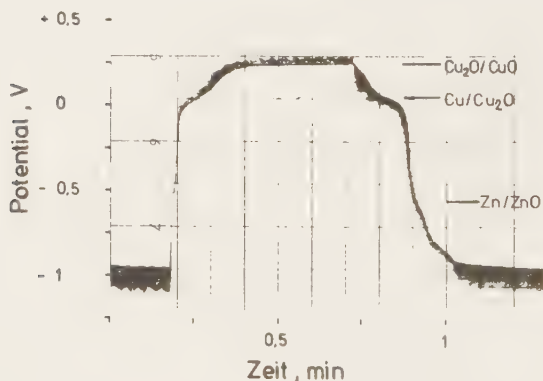


Abb. 10:

Intermittierte Lade- und Entladekurve an Cu70Zn30 in ammoniakalischer Lösung (pH 7), Polarisationsstromdichte $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Impulsdauer 200 m sec, Impulspause 200 m sec

lassen sich die Oxydations- und Reduktionsniveaus wiederum den Gleichgewichtspotentialen Zn/ZnO , $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ zuordnen.

2.1.5 COULOMETRISCHE UND METALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN DER OXIDSCHICHTEN

Im Hinblick auf einen eventuellen unterschiedlichen Einfluß der Deckschichtenart auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in ammoniakalischer Lösung, ergibt sich die Notwendigkeit, die für die verschiedenen oxidischen Deckschichten maßgeblichen Potentialbereiche genauer abzugrenzen und die Morphologie und Dicke der einzelnen Oberflächenschichten zu bestimmen. Dazu wurden galvanostatische kathodische Reduktionsversuche an zuvor unter potentiostatischen Bedingungen, bei definierten Elektrodenpotentialen, vorpassivierten $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ Elektroden durchgeführt. Mit dieser Versuchstechnik lassen sich aus der Potentiallage des zeitlich ersten Reduktionsniveaus im galvanostatischen kathodischen Potential-Zeitverlauf und der zugehörigen Reduktionsladung Aussagen über die Art und Menge des potentiostatisch entstandenen Oxydationsproduktes erhalten. So haben Meßserien dieser Art am Beispiel von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in neutraler ammoniakalischer Lösung ergeben (Abb. 11), daß bei einer potentiostatischen Passivierung der Legierung oberhalb des $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ -Gleichgewichtspotentials stets eine Cu_2O -Schicht ausgebildet wird, deren Dicke bei gleicher Polarisationsdauer mit zunehmender anodischer Polarisation bis zum Erreichen des $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ -Gleichgewichts deutlich ansteigt (Abb. 11, Kurven A und B). Die Gesamtmenge der auf der Elektrodenoberfläche jeweils vorhandenen reduzierbaren Substanz kann aus derartigen coulometrischen Messungen aber nicht ohne weiteres quantitativ entnommen werden, da der kathodischen Reduktion sicherlich eine chemische Auflösung im Elektrolyten überlagert ist. Aus den gemessenen

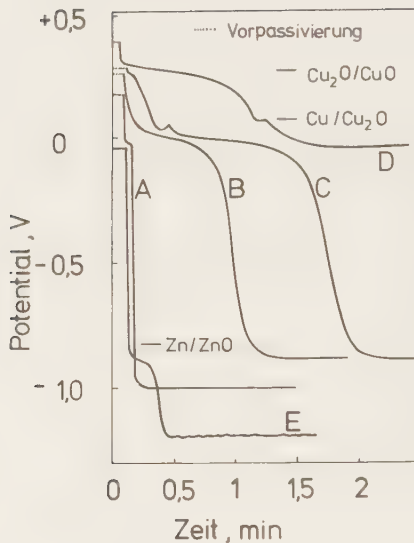


Abb. 11:

Galvanostatische kathodische Reduktionsversuche an potentiostatisch vorpassivierten Cu₇₀Zn₃₀-Elektroden in neutraler Lösung. Vorpolarisation jeweils 10 min bei -0,04, +0,17, +0,25, +0,28 und +0,38 V. Zugehörige Reduktionsstromdichten: -60, -34, -10, -9, -4 A·m⁻²

Reduktionsladungen lassen sich jedoch nach einer jeweiligen Vorpolarisationsdauer von 10 min potentialabhängige Mindestdicken der Cu₂O-Schichten von 0,01 bis 0,1 μm abschätzen, die mit steigender Polarisationsdauer weiter zunehmen.

Bei einer potentiostatischen Passivierung unmittelbar oberhalb des $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Gleichgewichts scheint, nach den galvanostatischen Reduktionskurven zu schließen, sowohl Cu_2O als auch CuO zu entstehen, da die gemessene Reduktionsladung für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -Umwandlung wesentlich höher ist als diejenige für die $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ -Reduktion (Abb. 11, Kurve C), was sich durch metallographische Untersuchungen bestätigen läßt (vgl. Abb. 13). Ab ca. 30 mV oberhalb $\epsilon_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}}$ bilden sich dann ausschließlich CuO -Schichten aus, deren Dicke wiederum mit zunehmendem Elektrodenpotential (Abb. 11, Kurven C und D) bis zum Erreichen des Durchbruchpotentials sowie mit zunehmender Polarisationsdauer ansteigt. Die in diesem Potentialbereich in neutraler Lösung entstehenden Oberflächenfilme können Dicken bis zu mehreren μm erreichen.

In schwach alkalischer Lösung werden in allen Potentialbereichen stets deutlich größere Oxidmengen gebildet. Die Kupferoxidschichten erreichen damit Dicken, die sich an metallographischen Querschliffen gut und sicher bestimmen lassen. Abb. 12 zeigt hierzu eine bei pH 8,8 nach einer Polarisationsdauer von 22 h erhaltene ca. 6-8 μm dicke Cu_2O -Schicht; die Unebenheit der Oxidoberfläche ist präparationsbedingt.

Entsprechend den coulometrischen Ergebnissen in neutraler Lösung entsteht auch in schwach alkalischer Lösung, bei einer Passivierung unmittelbar oberhalb des $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Gleichgewichtspotentials, sowohl Cu_2O als auch CuO . Wie ein metallographischer Querschliff veranschaulicht (Abb. 13), liegen diese beiden Oxide in Form einer Sandwichschicht vor, die wahrscheinlich dadurch hervorgerufen wird, daß zunächst Cu_2O entsteht, das unvollständig in CuO umgewandelt wird.

Die größten Oxiddicken des Messings werden in Form von schwarzen CuO -Schichten in schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung beobachtet. Sie betragen beispielsweise nach



Abb. 12:

Querschliff einer Cu_2O -Schicht, Polarisationsdauer
22 h bei +0,13 V, pH 8,8

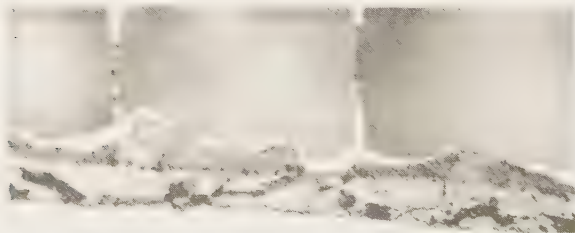
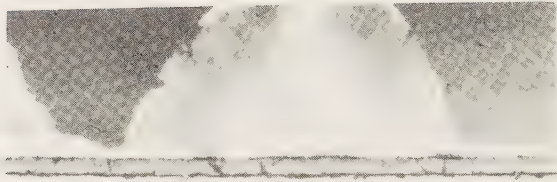


Abb. 13:

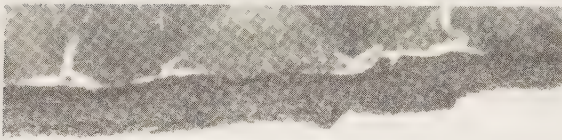
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Sandwichschicht, entstanden unmittelbar ober-
halb des $\epsilon_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}}$ -Gleichgewichtspotentials, pH 8,8

einer Polarisationsdauer von 1 h bei +0,25 V bereits 20 μm (Abb. 14 a) und nach 22 h 50 μm (Abb. 14 b). Auch an reinem Kupfer werden derartig massive CuO-Beläge beobachtet, deren Dicken unter gleichen Versuchsbedingungen denen des Messings entsprechen (Abb. 14 c), was wiederum bestätigt, daß sich die Cu70Zn30 Legierung im anodischen Potentialbereich weitgehend wie reines Kupfer verhält.

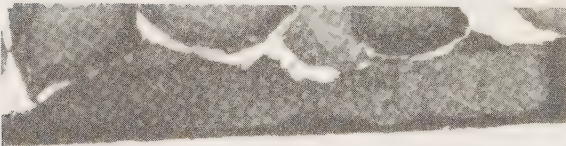
Die im kathodischen Potentialbereich auftretenden ZnO bzw. Zn(OH)_2 -Filme erreichen dagegen nach coulometrischen Messungen in der üblichen ammoniakalischen Lösung Dicken von nur 20-40 Å, während sie in einem ZnSO_4 -haltigen Elektrolyten nach Abb. 11 (Kurve E) bis zu 600 Å betragen können. Nach rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen weisen sowohl die in einer ZnSO_4 -freien als auch ZnSO_4 -haltigen neutralen ammoniakalischen Lösung bei beispielsweise -0,47 V entstehenden Oxydationsprodukte die gleiche charakteristische Morphologie auf (Abb. 15 a und b) wie die von Mourad (39) an reinem Zink in einer 0,1 N NaOH-Lösung bei -1,03 V beobachtete Oberflächenschicht (Abb. 15 c). Die amorphe Struktur sowie die zunehmende Teilchengröße der entstehenden Substanz, einerseits auf Messing mit zunehmendem Zn^{++} -Gehalt der Lösung und andererseits auf reinem Zn in NaOH mit einer nachweislich höheren Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks, läßt vermuten, daß die Schichtbildung durch Ausfällung von Zn(OH)_2 aus der übersättigten Lösungsgrenzschicht erfolgt und es sich hierbei um die von Kaesche (37) angenommene "Primärschicht" handelt.



60 μm



50 μm



50 μm

Abb. 14:

Einfluß der Polarisationsdauer auf die Dicke der an
Cu70Zn30 und reinem Cu entstehenden CuO-Schicht
a. Cu70Zn30, 1 h +0,25 V; b. Cu70Zn30, 22 h +0,25 V;
c. Cu, 20 h +0,25 V

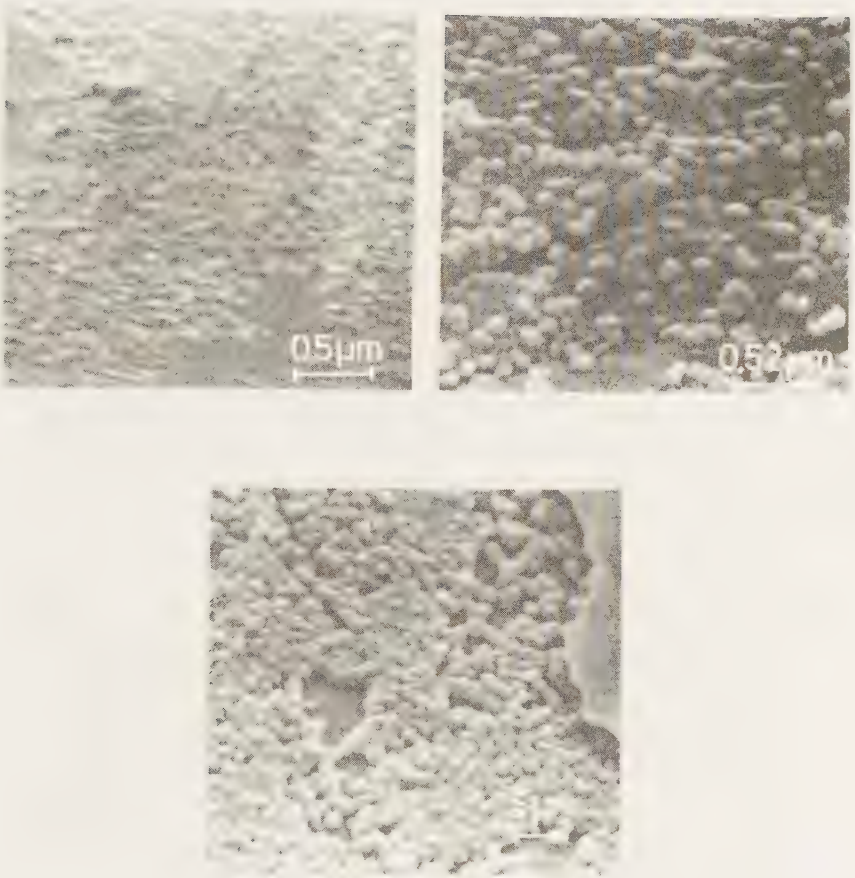


Abb. 15:

REM-Aufnahmen von Zinkhydroxidschichten auf Cu₇₀Zn₃₀ in ZnSO₄-freier (a) und ZnSO₄-haltiger ammoniakalischer Lösung (b) sowie auf reinem Zn in 0,1 N NaOH-Lösung (c) (Ergebnisse von Abb. c nach Mourad (39))

2.1.6 EINFLUSS DES pH-WERTES AUF DIE STABILITÄT DER OXIDSCHICHTEN BEIM FREIEN KORROSIONSPOTENTIAL

Während aufgrund potentiodynamischer und galvanostatischer Untersuchungen über die Deckschichtenbildung von Cu₇₀Zn₃₀ in neutraler und schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung weitgehend Analogien bestehen, treten unter freien Korrosionsbedingungen gewisse Unterschiede im elektrochemischen Verhalten auf. So stellt sich das Ruhepotential der Cu₇₀Zn₃₀-Legierung in neutraler Lösung unter Ausbildung einer schwarzen Deckschicht stationär stets auf den Wert einer CuO-Elektrode ein, während in schwach alkalischer Lösung ausschließlich das Potential einer Cu₂O-Elektrode erreicht wird. Diese beiden pH-abhängigen charakteristischen Ruhepotentialwerte werden stationär auch nach einer vorausgehenden anodischen bzw. kathodischen Vorpolarisation, nach jeweiliger Umwandlung der während der Vorpolarisation entstandenen Oxydationsprodukte erreicht (Abb. 16) und führen zur Erkenntnis, daß das jeweils stabilste Oxid in neutraler Lösung CuO und in schwach alkalischer Lösung Cu₂O darstellt.

Ohne äußere Polarisation entstehen also auf CuZn-Legierungen Oberflächenschichten, deren Zusammensetzung maßgeblich vom pH-Wert des Elektrolyten abhängt. Dieser Befund ist zum Verständnis der Ergebnisse anderer Autoren wesentlich. Etwa neutrale ammoniakalische Lösungen als deckschichtbildend zu bezeichnen ist insofern verständlich, als Messing in diesen Medien bereits beim freien Korrosionspotential massive, tiefschwarze Deckschichten aufweist, welche aufgrund der vorliegenden Untersuchungen aus CuO bestehen. In schwach alkalischer Lösung (pH $\approx$ 9) entstehen unter Ruhepotentialbedingungen dagegen Cu₂O-Schichten, die je nach Dicke mehr oder weniger transparent bzw. oliv bis braun erscheinen. Diese Tatsache kann als mögliche Erklärung dafür angesehen werden, daß entsprechende Medien vielfach

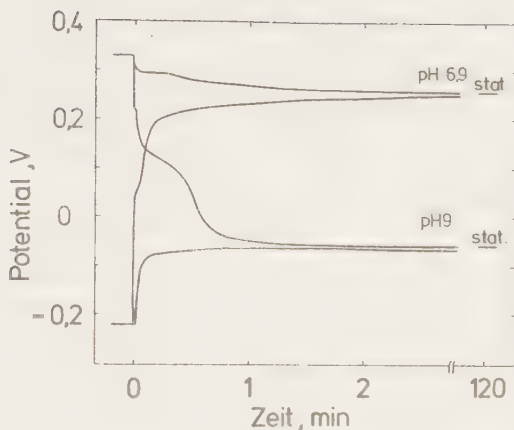


Abb. 16:

Ruhepotential-Zeitverläufe von Cu70Zn30 in ammoniakalischen Lösungen der pH-Werte 6,9 und 9 nach vorausgehender potentiostatischer anodischer bzw. kathodischer Vorpolarisation

als nicht-deckschichtbildend bezeichnet werden. Allerdings ist nochmals zu betonen, daß auch in diesen Korrosionslösungen bereits unter freien Korrosionsbedingungen oxidische Deckschichten entstehen, die bei anodischer Polarisierung höhere Oxydationszustände annehmen können. Der bislang in der Literatur einmütig beschriebene starke pH-Einfluß bezüglich deckschichtbildender und nicht-deckschichtbildender Elektrolyte ist daher auch für außenstromlose Bedingungen nicht zutreffend und dahingehend zu korrigieren, daß ohne äußere Polarisierung, je nach Sichtbarkeit und chemischer Natur, stark unterschiedliche Deckschichten entstehen.

Wie parallele Untersuchungen an rotierenden Platin- und Messing-Scheibenelektroden in der Nähe des Korrosionspotentials von Messing zeigten, kommt für die beim Ruhepotential zur Ausbildung einer oxidischen Deckschicht erforderliche kathodische Teilreaktion in Cu^{++} -freien ammoniakalischen Lösungen, die Sauerstoffreduktion aus der Lösung und in entsprechenden Cu^{++} -haltigen Medien zusätzlich die Reduktion von Cu^{++} zu Cu^+ in Frage.

2.1.7 SCHABVERSUCHE ZUR ERMITTLUNG DER KORROSIONSGESCHWINDIGKEIT DECKSCHICHTFREIER $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -ELEKTRODEN

Die Ermittlung des Einflusses oxidischer Deckschichten auf die Korrosionsgeschwindigkeit ist nicht nur für das allgemeine Korrosionsverhalten, sondern insbesondere auch für die Spannungsrißkorrosion von Bedeutung. Da während des Rißwachstums stets neue, zunächst ungeschützte Metalloberflächen entstehen, kann die erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls an derartigen aktiven Stellen, im Vergleich zur übrigen passiven Probenoberfläche, maßgeblich die Rißfortschrittgeschwindigkeit bestimmen. In diesem Zusammenhang war von Interesse durch Schabversuche während der elektrochemischen Messung die Korrosionsgeschwindigkeit an frisch erzeugten aktiven Messingoberflächen zu ermitteln.

Wie repräsentative quasistationäre Stromdichte-Potentialkurven an ruhenden ungeschabten und geschabten $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -Ringelektroden beispielsweise in ammoniaklischer Lösung des pH-Wertes 8,9 zeigen (Abb. 17 a), werden im geschabten aktiven Zustand der Elektroden sowohl im kathodischen als auch im anodischen Potentialbereich hohe anodische Stromdichten erreicht, was auf die Beseitigung gut schützender Oxidschichten im Schabexperiment schließen läßt. Zur Überprüfung, inwieweit zusätzliche Einflüsse wie veränderte Diffusions-

verhältnisse und somit verminderte Konzentrationsüberspannungen durch den Rühreffekt des Schabens ebenfalls zu einer Stromerhöhung beitragen können, wurden ergänzende Versuche bei Rotation des Schabers in geringem Abstand von der Probenoberfläche, sowie Parallelversuche an reinem Kupfer, das im kathodischen Potentialbereich deckschichtfrei bleibt, durchgeführt. Der Rühreinfluß äußert sich bei kathodischer Polarisation beider Metalle in einer deutlichen Zunahme der Grenzstromdichte und zeigt die für die diffusionskontrollierte Sauerstoffreduktion typische $i_{O_2,D} = f(\omega)$ Abhängigkeit an.

Im geschabten Zustand der Elektroden ist an Kupfer eine weitere Erhöhung der Diffusionsgrenzstromdichte zu beobachten (Abb. 17 b). An Cu70Zn30-Elektroden äußert sich dieser Einfluß nur unterhalb des Zn/ZnO-Gleichgewichtspotentials. Oberhalb dieses Potentialwertes nimmt dagegen der negative Gesamtstrom geschabter Messingelektroden rasch ab und erreicht schließlich hohe anodische Stromwerte (Abb. 17 a). Der Schabstrom resultiert somit aus der Überlagerung eines kathodischen und eines anodischen Teilstroms, wobei der letztere im ungeschabten Zustand der Elektrode wesentlich stärker gehemmt ist. Durch stufenweise Erhöhung des Schabdrucks während des Schabexperiments läßt sich der Schabeinfluß sowohl auf die kathodische wie auch anodische Teilreaktion qualitativ nachweisen. Geht man vom stationären Zustand einer mit beispielsweise -0,56 V polarisierten Cu70Zn30-Elektrode in einem gerührten Elektrolyten aus und beginnt die Elektrodenoberfläche mit einem geringen Schabdruck abzutragen, so steigt der ohnehin negative Gesamtstrom zunächst noch weiter an und führt zu einer deutlichen Zunahme der Teilstromdichte für die Sauerstoffreduktion. Erst nach fortgesetztem Schaben und damit weiterem Abtrag der Zinkoxidschicht nimmt die negative Gesamtstromdichte des Messings ab und führt nach weiterer Erhöhung des Schabdrucks und vollständiger Aktivierung der Elektrode schließlich zu einem hohen positiven Gesamtstrom (Abb. 18). Unter Berücksichtigung des so ermittelten kathodi-

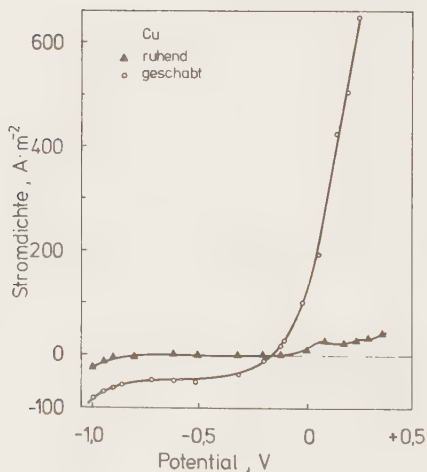
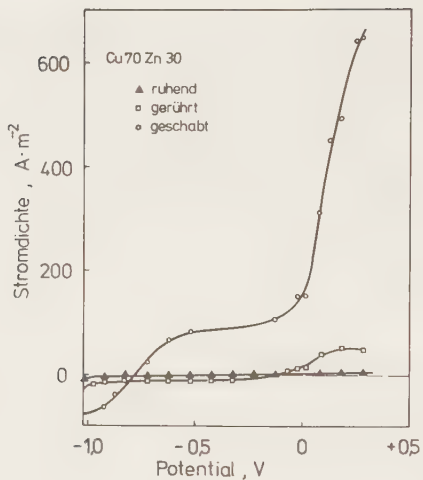


Abb. 17:

Stromdichte-Potentialkurven ungeschabter und geschabter Cu70Zn30- und Cu-Elektroden in ruhender bzw. gerührter ammoniakalischer Lösung (pH 8,9), 2000 U/min

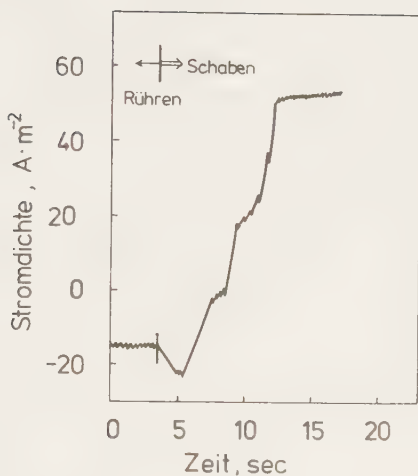


Abb. 18:

Einfluß des Schabdrucks auf die kathodische und anodische Teilreaktion von Cu₇₀Zn₃₀ im Potentialbereich der Zinkoxidbildung

schen Teilstromes sowie des Rauigkeitsfaktors, der durch Vergleich der stationären Stromdichten vor und nach dem Schabvorgang ermittelt wurde, beträgt die Stromdichte der anodischen Teilreaktion des Cu₇₀Zn₃₀ im Bereich der Zinkoxidbildung ca. $75 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Bei der anodischen Teilreaktion kann es sich im vorliegenden Potentialbereich aus thermodynamischen Gründen nur um eine selektive Zinkauflösung sowie einen instationären Teilstrom der Zinkoxidbildung, welche eine fortwährende Repassivierung der aktiven Metalloberfläche anstrebt, handeln. Diese Zinkoxidbildung kann als mögliche Ursache für die Hemmung der Metallauflösung ungeschabter Elektroden angesehen werden. Prinzipiell liesse sich das Fehlen von Entzinkungserscheinungen ungeschabter Elektroden auch dahingehend verstehen, daß die selekti-

ve Auflösung nur in wenigen Atomlagen der Metalloberfläche mit hinreichender Geschwindigkeit abläuft und mit fortschreitender Reaktionsfront durch die langsame Nachdiffusion des Zinks aus dem Metallinneren weitgehend unterbunden wird. Die ungehemmte Metallauflösung geschabter Elektroden ließe sich somit durch die fortwährende Beseitigung der entzinkten Metallschicht deuten. Da bei potentiostatischen Halteversuchen ungeschabter Elektroden selbst nach Prüfdauern von 250 Stunden im Querschliff keine lichtmikroskopisch feststellbare Entzinkungszone zu beobachten ist und der Schabeffekt nur oberhalb des Zn/ZnO -Gleichgewichts die Metallauflösung maßgeblich beeinflusst und in diesem Potentialbereich eine elektrochemisch und rasterelektronenmikroskopisch nachweisbare Zinkoxidschicht vorliegt, läßt sich die Hemmung der Metallauflösung eher mit der schützenden Wirkung der oxidischen Deckschicht begründen. Dieser Befund ist für das Korrosionsverhalten von Messing von ausschlaggebender Bedeutung, da man aufgrund des wesentlich unedleren Charakters des Zinks - die Gleichgewichtspotentiale für die Zn/Zn^{++} - und Cu/Cu^{++} -Auflösung unterscheiden sich um ca. 1 V - thermodynamisch eine selektive Auflösung der Zinkkomponente erwarten würde.

Im anodischen Potentialbereich werden unter Schabbedingungen sowohl an Cu- als auch CuZn-Elektroden durch mechanisches Entfernen der Kupferoxidschichten erwartungsgemäß hohe Korrosionsgeschwindigkeiten ausgelöst (Abb. 17 a und b). So weisen beispielsweise die Schabströme an Cu70Zn30-Elektroden, in der bislang als nicht-deckschichtbildend bezeichneten schwach alkalischen Lösung, im Cu_2O -Bildungsbereich einen bis zu 125-fachen und im CuO-Bereich bis zu 250-fachen Betrag gegenüber dem ruhenden ungeschabten Zustand der Elektroden auf. In neutraler Lösung werden in entsprechenden Potentialbereichen sogar bis zu 200- bzw. 300-fach höhere Schabströme gemessen. Aus diesen experimentellen Befunden wird der erhebliche Unterschied der Korrosionsgeschwindig-

keit an deckschichtbehafteten und deckschichtfreien Cu₇₀Zn₃₀-Elektroden deutlich, der sich in Form eines Aktiv-Passiv-Elementes bei den Spannungsrißkorrosionsvorgängen an diesem Werkstoff auswirken kann.

Mechanisch beseitigte Cu₂O- bzw. CuO-Schichten werden rasch nachgebildet. Abb. 19 zeigt hierzu repräsentative Stromdichte-Zeitverläufe nach der mechanischen Aktivierung von Cu₇₀Zn₃₀ im Potentialbereich der Cu₂O- und CuO-Bildung in neutraler und schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung. Alle gemessenen Strom-Zeitkurven lassen sich, von einem Initialvorgang der Passivierung abgesehen, mit dem Zeitgesetz

$$i = i_0 \cdot t^{-\alpha} \quad (4)$$

beschreiben. Dabei bedeutet i_0 die Aktivstromdichte des zunächst deckschichtfreien Metalls. Die Konstante α , die ein Maß für die Repassivierungsgeschwindigkeit darstellt, wird zwar durch das jeweils vorliegende Elektrodenpotential und in gewissem Maße auch durch den pH-Wert des Elektrolyten beeinflusst, ist aber nach umfangreichen Meßserien zu schließen, vordergründig eine für die jeweils entstehende Oxidart charakteristische Kenngröße. Sie beträgt im Potentialbereich der Cu₂O-Bildung ca. 0,6 bis 0,8 und im Potentialbereich entstehender CuO-Schichten um 0,4. Die Zeitabhängigkeit des gemessenen Gesamtstromes kann zur Untersuchung des Schichtdickenwachstums herangezogen werden. Da die nach der jeweiligen Polarisationsdauer umgesetzte Gesamtladungsmenge Q jedoch nicht nur den Ladungsumsatz für die Deckschichtbildung, sondern auch noch den Ladungsumsatz für die Metallauflösung umfaßt, läßt sich aus der gemessenen Strom-Zeitabhängigkeit lediglich die obere Grenze des Ladungsumsatzes für die Kupferoxidschichtbildung bestimmen. Diese berechnet sich zu:



Abb. 19:

Repassivierungsverhalten von $Cu_{70}Zn_{30}$ im Potentialbereich der Cu_2O (a)- und CuO (b)-Bildung in neutraler und schwach alkalischer Lösung

$$Q = \int_0^t i \, dt = \frac{i_0}{\beta} \cdot t^\beta, \quad (5)$$

wobei $\beta = 1-\alpha$ im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung ca. 0,3 und für CuO um 0,6 beträgt. Unter Zuhilfenahme des Faraday-schen Gesetzes berechnet sich somit die maximale zeitabhängige Deckschichtendicke d zu

$$d(t) = \frac{f \cdot A}{f^* \cdot z \cdot F \cdot \rho} \cdot \frac{i_0}{\beta} \cdot t^\beta, \quad (6)$$

wobei f^*/f den Rauigkeitsfaktor (≈ 2), F die Faradaysche Konstante, A das Äquivalentgewicht und ρ die Dichte der jeweiligen Oxidart bedeuten. Nach diesem Zeitgesetz käme das Wachstum beider Kupferoxidschichten niemals zum Stillstand und die Dicke der Oxidschicht würde sich auch keinem stationären Endwert nähern, was sich durch metallographische Prüfungen des Schichtdickenwachstums bestätigen läßt (vgl. Abschn. 2.1.5). Darüber hinaus kann aus den unterschiedlichen β -Werten ein merklich schnelleres Dickenwachstum der CuO -Schicht angenommen werden, was sich ebenfalls metallographisch nachweisen läßt. Die aus Schabexperimenten in Kurzzeitversuchen erhaltenen Zeitgesetze des Dickenwachstums der Kupferoxidschichten scheinen auch nach langer Polarisationsdauer ihre Gültigkeit zu haben. So sollte unter Zugrundelegung der in Abb. 19 dargestellten Meßergebnisse an $\text{Cu}_70\text{Zn}_{30}$ in schwach alkalischer Lösung nach Gleichung (5) für eine Polarisationsdauer von beispielsweise 22 h eine Deckschichtendicke von ca. $8 \, \mu\text{m}$ Cu_2O und von $46 \, \mu\text{m}$ CuO zu erwarten sein. Die in metallographischen Querschliffen ermittelten wahren Oxiddicken betragen nach gleicher Polarisationsdauer $6-8 \, \mu\text{m}$ bzw. $50 \, \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 12 und 14b) und entsprechen damit den berechneten Werten. Trotz dieser guten

Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten Oxiddicken gilt zu bedenken, daß einerseits der Strom für die Legierungsauflösung, der zu keiner Oxidbildung führt, sicherlich nicht völlig zu vernachlässigen ist und zum anderen die entstehenden Oxidschichten nach Prüfungen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse bis zu mehreren Prozent Zink enthalten können, was bei der Berechnung des Oxiddickenwachstums völlig außer Betracht blieb. Das Strom-Zeitverhalten nach der mechanischen Aktivierung von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in ammoniakalischer Lösung ist jedoch zur Abschätzung der Oxiddicken nach Polarisationszeiten, die zu keiner metallographisch nachweisbaren Schichtdicke führen, gut geeignet.

2.1.8 UNTERSUCHUNGEN MIT DER ROTIERENDEN SCHEIBEN-RING-ELEKTRODE

Zur Aufklärung von Elektrodenreaktionen ist es oft nötig, die Reaktionsprodukte möglichst kurze Zeit nach ihrer Entstehung zu analysieren. In gewissen Fällen lassen sich derartige Analysen mit Hilfe einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist, durchführen. Läßt man eine solche Scheiben-Ring-Elektrode in einer Elektrolytlösung mit konstanter Geschwindigkeit rotieren, so gelangen die Reaktionsprodukte von der Scheibenelektrode mit der radialen Flüssigkeitsströmung an die Ringelektrode und können dort polarographisch analysiert werden. Die rotierende Scheiben-Ring-Elektrode ist insbesondere zur Untersuchung zeitlicher Änderungen der Bildungsgeschwindigkeit eines Produktes gut geeignet. Es muß nur gefordert werden, daß sich die Bildungsgeschwindigkeit wenig ändert während der Zeit, die das Produkt im Mittel braucht, um vom Ort seiner Entstehung an der Scheibenelektrode zum Ort seiner Reaktion an der Ringelektrode zu gelangen. Diese Verzögerungszeit, die umgekehrt proportional zur Drehzahl ist und von der Geometrie des

Elektrodensystems abhängt (40), betrug bei der benutzten Anordnung beispielsweise für 1000 U/min 50 msec.

Die Anwendung der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode kann in einzelnen Fällen auch bei der Untersuchung deckschichtbildender Metalle zusätzliche Informationen liefern. Während die Messung des anodischen Stromes an passiven Metallen in herkömmlichen Verfahren nur die Oxydationsgeschwindigkeit des Metalls, nicht aber die Aufteilung in die Teilströme des Schichtwachstums und der Auflösung ergibt, kann diese Aufteilung mit Hilfe der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode in vielen Fällen erfolgen. Im stationären Zustand bei konstantem Elektrodenpotential und bei konstanter Schichtdicke ist der anodische Strom ein Maß für die Auflösungs geschwindigkeit der Schicht. Unter instationären Bedingungen wird sich die Auflösungs geschwindigkeit im allgemeinen aber von derjenigen im stationären Zustand unterscheiden. Die bisher übliche Annahme, die Schichtauflösung verlaufe unter instationären Bedingungen ebenso schnell wie im stationären Zustand, ist häufig nicht gerechtfertigt und nach experimentellen Untersuchungen von Heusler (41) zumindest bei einigen Korrosionssystemen unzutreffend. Die Scheiben-Ring-Elektrode mißt dagegen mit großer Genauigkeit den Auflösungsstrom als Funktion der Zeit und läßt darüber hinaus die Unterscheidung der Wertigkeit des in Lösung gehenden Metalls zu.

In diesem Sinne wurden Untersuchungen mit der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode herangezogen, um am System $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ /ammoniakalische Lösung zur besseren Charakterisierung des Oxydationsverhaltens der Legierung in den verschiedenen deckschichtbildenden Potentialbereichen, die instationären Teilströme der Schichtbildung und Legierungsauflösung sowie die Oxydationszustände der in Lösung gehenden Metallionen zu bestimmen. Da das Gleichgewichtspotential für die Zinkabscheidung bei so negativen Werten liegt, daß die Wasserstoffentwicklung störend wirkt, wurden die Untersuchun-

gen der Legierungsauflösung vornehmlich auf den Nachweis der Kupferionen beschränkt. Diese Einschränkung bringt insofern keine erheblichen Nachteile, als in dem im Hinblick auf die Spannungsrißkorrosion besonders interessierenden Potentialbereich der Kupferoxidbildung ohnedies eine vollständige Auflösung der Zinkkomponente der Legierung angenommen werden muß und sich selbst bei einer eventuellen Schichtbildung die Elektrodenreaktionswertigkeit nicht ändern würde.

Zunächst wurden unter Vorgabe geeigneter konstanter Ringpotentiale, die entweder in der Lage sind Kupferionen zu höheren Wertigkeitsstufen zu oxydieren bzw. zu metallischem Kupfer zu reduzieren, potentiodynamische Stromdichte-Potentialmessungen an der Cu70Zn30-Scheibenelektrode durchgeführt. Abb. 20 zeigt hierzu repräsentative instationäre ϵ_s - i_s -Kurven an rotierenden Cu70Zn30-Elektroden in schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung mit den zugehörigen Ringströmen bei konstanten Ringpotentialen $\epsilon_R = +0,58, +1,08$ und $-0,48$ V. Unter den vorliegenden instationären Scheibenbedingungen wird im Potentialbereich des Cu₂O-Schichtaufbaus bei einem konstanten Ringpotential von $\epsilon_R = +0,58$ V ein steiler Anstieg des positiven Ringstromes i_R gemessen, der die Oxydation von Cu⁺ und Cu⁺⁺ anzeigt und damit nachweist, daß im Cu₂O-Bereich Kupfer einwertig in Lösung geht. Nach Überschreiten des instationären Cu₂O-Stromdichtemaximums verlangsamt sich die Ringstromdichtezunahme etwa bis zum Erreichen des Cu₂O/CuO-Strompeaks an der Scheibe, um nach Überschreiten dieses Maximums endgültig steil abzufallen, da nun, von einem gewissen Übergangsbereich abgesehen, Kupfer in Form von Cu⁺⁺ in Lösung geht, das beim vorgegebenen Ringpotential seinen Oxydationszustand nicht ändern kann. Durch positivere Ringpotentiale läßt sich Cu⁺⁺ keineswegs in Cu³⁺ aufoxydieren. Die vergleichbaren Werte der Cu⁺/Cu⁺⁺-Oxydationsströme bei $\epsilon_R = +0,58$ V und $+1,08$ V zeigen, daß die höchste Oxydationsstufe des Kupferions in ammoniakalischer Lösung Cu⁺⁺ ist,

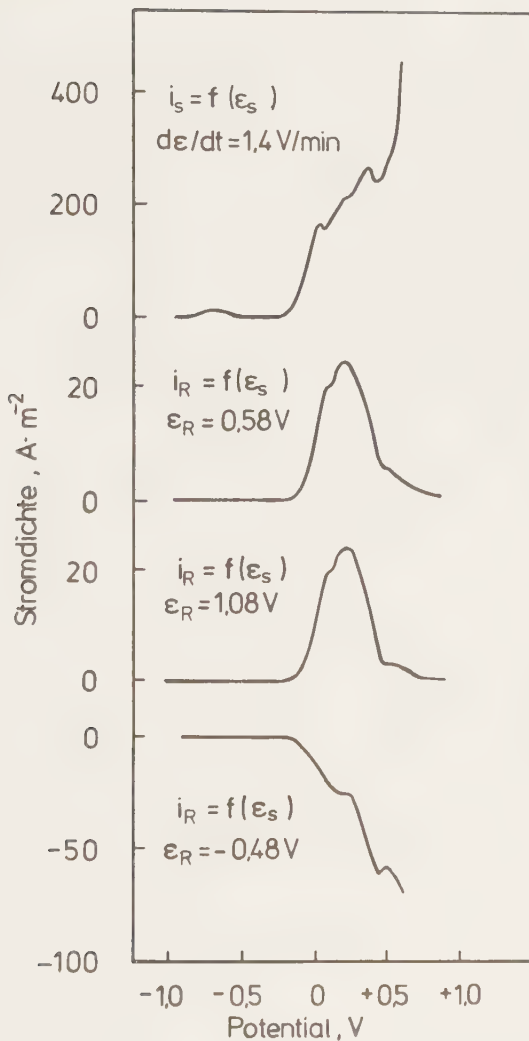


Abb. 20:

Ermittlung der Teilströme der Kupferauflösung während eines Potentialscans an der rotierenden Cu₇₀Zn₃₀-Scheibenelektrode mit verschiedenen konstanten Ringpotentialen, pH 9

was zugleich auch das in der Lösung stabilste Ion darstellt.

Beim Ringpotential von $E_R = -0,48$ V wird sowohl Cu^+ als auch Cu^{++} zu metallischem Kupfer reduziert. Dementsprechend wird im gesamten Potentialbereich der Kupferoxidbildung an der Scheibe ein Ringreduktionsstrom i_R gemessen, dessen Betrag im Potentialbereich der CuO - bzw. $Cu(OH)_2$ -Bildung, in welchem Kupfer zweiwertig in Lösung geht, deutlich höher ist als beim Entstehen von Cu^+ und nach Überschreiten des Durchbruchpotentials steil ansteigt. Unmittelbar nach Überschreiten der instationären Potentialwerte für die Cu_2O -, CuO - und $Cu(OH)_2$ -Bildung treten, aufgrund der entstehenden Oxidschichten, zwischenzeitlich jeweils gewisse Haltepunkte im Ringreduktionsstrom auf. Die hohe Potentialvorschubgeschwindigkeit an der Scheibe mit 1,4 V/min führt aber rasch zum nächsthöheren Oxydationszustand an dieser Elektrode und begünstigt während der Schichtumwandlung die Legierungsauflösung und damit die Erhöhung des Ringreduktionsstromes. Potentialsanscan an der Scheibe mit niedrigerer Potentialvorschubgeschwindigkeit führen zwar zu eindeutigeren Abnahmen der Ringreduktionsströme nach Ausbildung von Cu_2O bzw. dessen Umwandlung in CuO , jedoch werden unter diesen Versuchsbedingungen aufgrund der mit hoher Geschwindigkeit ablaufenden Elektrodenreaktionen an der rotierenden Scheibenelektrode keine eindeutigen instationären Strompeaks im Schichtbildungsbereich der Scheibe gemessen und damit läßt sich das Ringstromverhalten nicht mehr so eindeutig dem Scheibenstromverhalten zuordnen.

Zur Ermittlung der Aufteilung des anodischen Gesamtstromes der $Cu_{70}Zn_{30}$ -Legierung in die einzelnen Teilströme der Legierungsauflösung und der Schichtbildung sind folgende Kriterien zu berücksichtigen. Der Diffusionsgrenzstrom i_R für die Reaktion eines der in Lösung gehenden Produkte an der Ringelektrode ist ein bestimmter Anteil des Stromes, mit dem dieses

Produkt an der Scheibe erzeugt wird. Dieser Stromanteil wird einerseits durch die Legierungszusammensetzung und zum anderen durch die Elektrodenreaktionswertigkeit für die Reaktion des Produktes am Ring und für die Erzeugung an der Scheibe sowie durch das Übertragungsverhältnis N_O der benutzten Scheiben-Ring-Anordnung bestimmt (42).

Unter der Voraussetzung einer gleichmäßigen Cu70Zn30-Auflösung ohne selektive Korrosionserscheinungen ist der Anteil des anodischen Gesamtstromes der Scheibenelektrode, der durch die Kupferkomponente der Legierung verursacht wird, proportional zu $n \cdot A$ und der für die Zinkkomponente proportional zu $2(1-A)$, wobei A den Atomanteil Kupfer und n die Elektrodenreaktionswertigkeit des Kupfers bedeuten und für Zink, das stets zweiwertig in Lösung geht, $n=2$ angenommen wurde. Der Auflösungsstrom des Kupfers an der Scheibe $i_{S,Cu}$ beträgt somit

$$i_{S,Cu} = \frac{n \cdot A}{2(1-A) + n \cdot A} \cdot i_S \quad n = 1 \text{ bzw. } 2 \quad (7)$$

und der zugehörige Ringstrom $i_{R,Cu}$ bei Übereinstimmung der Elektrodenreaktionswertigkeit der an Scheibe und Ring ablaufenden Reaktionen des Kupfers

$$i_{R,Cu} = \frac{n \cdot A}{2(1-A) + n \cdot A} \cdot N_O \cdot i_S \quad n = 1 \text{ bzw. } 2, \quad (8)$$

wobei N_O das Übertragungsverhältnis des benutzten Scheiben-Ring-Systems bedeutet. Geht also Kupfer an der Scheibe einwertig in Lösung ($n=1$), so ist sowohl ein Cu^+/Cu^{++} -Oxydationsstrom als auch Cu^+/Cu -Reduktionsstrom am Ring zu erwarten von

$$i_{R,Cu} = \frac{A}{2-A} \cdot N_O \cdot i_S \quad (9)$$

Löst sich dagegen Kupfer zweiwertig auf ($n=2$), so ergibt sich bei dessen Reduktion zu metallischem Cu am Ring

$$i_{R,Cu} = A \cdot N_O \cdot i_s. \quad (10)$$

Bei der ausschließlich untersuchten Cu70Zn30-Legierung ist $A=0,7$. Das Übertragungsverhältnis N_O , das nach Levich (43) und Bruckenstein (44) nur von der Geometrie des Scheiben-Ring-Elektrodensystems, nicht aber von der Drehzahl abhängt, sollte bei der benutzten Elektrodenanordnung maximal 0,5 betragen. Der an deckschichtfreiem, aktivem Cu und Cu70Zn30 in 0,1 N H_2SO_4 experimentell ermittelte N_O -Wert erreicht bei Auflösungsstromdichten bis zu $200 A \cdot m^{-2}$ stets $N_O=0,42$. Somit ergibt sich für die vorliegenden Untersuchungen

$$i_{R,Cu} = 0,226 \cdot i_s \quad \text{bei } n = 1 \quad (11)$$

und

$$i_{R,Cu} = 0,294 \cdot i_s \quad \text{bei } n = 2. \quad (12)$$

Bezüglich der in Abb. 20 dargestellten Meßergebnisse wäre im Potentialbereich möglicher Cu_2O -Bildung, in welchem nach den vorangehenden Untersuchungen Kupfer einwertig in Lösung geht, sowohl ein Cu^+/Cu^{++} -Ringoxydationsstrom als auch Cu^+/Cu -Ringreduktionsstrom von $i_{R,Cu} = 0,226 \cdot i_s$ zu erwarten. Das aus Abb. 20 ermittelte $i_{R,Cu}/i_s$ -Verhältnis beträgt nach Überschreiten des instationären Scheibenstromdichtemaximums für die Cu_2O -Bildung dagegen 0,125. Nach diesen experimentellen Befunden würden also etwa 55% der anodischen Teilstromdichte der Kupferkomponente im instationären Cu_2O -Bildungsbereich der Legierung zur Metallauflösung und ein Anteil von ca. 45% zur Schichtbildung führen. Im Potentialbereich der Cu_2O/CuO -Umwandlung sind unter den vorwiegend instationären Versuchsbedingungen derartige Auswertungen weniger gut möglich, da in diesem Übergangsbereich Kupfer sowohl einwertig als auch zweiwertig in Lösung gehen kann.

Zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit des Auflösungsstromes $i_{s,Cu}$ nach Aufprägen eines konstanten Stromwertes i_s wurden galvanostatische Einschaltmessungen an der Scheibenelektrode durchgeführt und das Ringstrom-Zeitverhalten bei verschiedenen konstanten Ringpotentialen untersucht. Wie oszillographische Registrierungen von $\epsilon_s = f(t)$ $i_s = \text{const}$ und $i_R = f(t)$ $\epsilon_R = \text{const}$ unmittelbar nach Umschalten von $-i_s$ auf $+i_s$ veranschaulichen (Abb. 21), setzt der Cu/Cu^+ -Auflösungsstrom an der Scheibe, der wiederum über den Cu^+/Cu^{++} -Ringoxydationsstrom und den Cu^+/Cu - bzw. Cu^{++}/Cu -Ringreduktionsstrom gemessen wird, unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Verzögerungszeit von 50 msec, erwartungsgemäß nach Durchlaufen des Zn/ZnO Potentialplateaus und Überschreiten des Cu/Cu^+ -Gleichgewichtspotentials ein und steigt mit zunehmender Polarisationsdauer zunächst kontinuierlich an (Abb. 21).

Bei fortgesetzter Polarisationsdauer durchläuft der Ringoxydationsstrom $i_{R,Cu^+/Cu^{++}}$ während der Aufbauphase der Cu_2O -Schicht an der Scheibe ein Maximum und fällt im Schichtwachstumsbereich deutlich ab (Abb. 22). Der weitere Verlauf des Kupferauflösungsstromes wird nun davon abhängen, ob die aufgeprägte Scheibenstromdichte zur Umwandlung von Cu_2O in CuO ausreicht oder nicht. Im letzteren Fall findet während der Cu_2O/CuO -Umwandlung aufgrund des Schichtumbaus vorübergehend nochmals eine erhöhte Cu^+ -Auflösung statt, die nach weitgehender Cu_2O/CuO -Umwandlung rasch abklingt, da nunmehr Kupfer zweiwertig in Lösung geht (Abb. 22 b).

Aufgrund der zeitlich raschen Aufeinanderfolge der Cu_2O -Bildung und dessen Umwandlung in CuO , sind zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit des Cu_2O -Schichtbildungsteilstromes und des Kupferauflösungsstromes bis zum stationären galvanostatischen Scheibenelektrodenzustand, Scheibenstromdichten geeigneter, die zur ausschließlichen Ausbildung einer Cu_2O -Schicht führen (Abb. 22 a). Die konstante Scheibenstromdichte setzt sich dann aus dem Teilstrom der Zinkauflösung, dem Teilstrom der

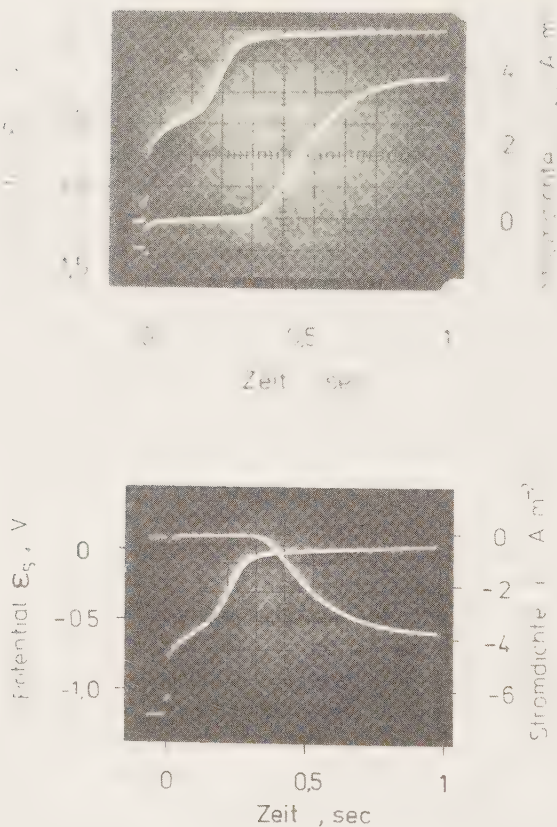


Abb. 21:

Galvanostatische Einschaltmessungen zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit des Kupferauflösungsstromes von Cu70Zn30 in ammoniakalischer Lösung, pH 9,15

- $\epsilon_s = f(t)$ und $i_{R,Cu^+/Cu^{++}} = f(t)$ für $i_s = 40 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ und $\epsilon_R = +0,68 \text{ V}$
- $\epsilon_s = f(t)$ und $i_{R,Cu^+/Cu} = f(t)$ für $i_s = 40 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ und $\epsilon_R = -0,42 \text{ V}$

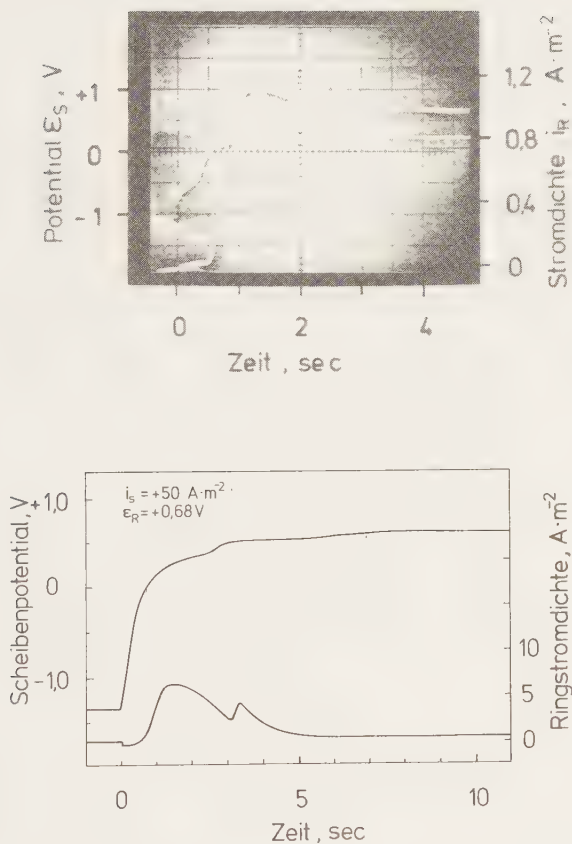


Abb. 22:

Galvanostatische Einschaltmessungen zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit des Kupferauflösungsstromes an Cu70Zn30 in ammoniakalischer Lösung, pH 9

$\epsilon_s = f(t)$ und $i_{R, Cu^+/Cu^{++}} = f(t)$ für $i_s = 10 A \cdot m^{-2}$ (a) bzw. $50 A \cdot m^{-2}$ (b) und jeweils $\epsilon_R = +0,68 V$

Kupferauflösung $i_{s, \text{Cu/Cu}^+}$ und dem Cu_2O -Schichtbildungsteilstrom zusammen. Nach den in Abb. 22 a dargestellten experimentellen Befunden sind während der Schichtaufbauphase etwa gleich große Teilstromdichten der Kupferauflösung und Kupferoxidbildung anzunehmen, während zu einem etwas späteren Zeitpunkt des Schichtwachstums der Schichtbildungsteilstrom der Kupferkomponente der Legierung mit 60% sogar überwiegt. Dieser hohe Deckschichtenumsatz erklärt die erzielten großen Schichtdicken der CuZn -Legierung in ammoniakalischer Lösung. Nach Untersuchungen von Miller (45) beträgt der Cu_2O -Schichtbildungsteilstrom am System Cu/NaOH unter analogen Prüfbedingungen sogar bis zu 79%, während vergleichsweise bei der Entstehung wahrer Passivschichten, beispielsweise am Eisen in schwefelsaurer Lösung, der Schichtbildungsteilstrom nach Heusler (41) nur ca. 20% erreicht.

Bei Ringreduktionsversuchen mit Ringpotentialen, die sowohl Cu^+ als auch Cu^{++} zu metallischem Kupfer reduzieren, nimmt der Cu/Cu^+ -Ringstrom im Potentialbereich einsetzender Kupferauflösung an der Scheibe wiederum kontinuierlich zu, der Anstieg verlangsamt sich während des Cu_2O -Schichtaufbaus, weist wiederum im $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ -Umwandlungsbereich ein vorübergehendes Reduktionsstromdichtemaximum auf und stellt sich schließlich auf einen quasistationären Cu^{++}/Cu -Reduktionsstrom im CuO -Bereich ein (Abb. 23). Während sich im $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ -Umwandlungsbereich keine aussagekräftigen Annahmen bezüglich der einzelnen Teilströme machen lassen, da hier Kupfer sowohl einwertig als auch zweiwertig in Lösung gehen kann, sind derartige Reduktionsversuche geeignet, die quasistationären Teilstromdichten im CuO -Schichtbereich zu ermitteln. So beträgt unter quasistationären galvanostatischen Scheibenbedingungen die Stromdichte für den Deckschichtenumsatz ca. 45% der maximal erreichbaren Stromdichte der Kupferkomponente der Legierung und ist damit geringer als im Cu_2O -Schichtwachstumsbereich. Berücksichtigt man dagegen, daß der gesamte anodische Teilstrom der Kupferkomponente von

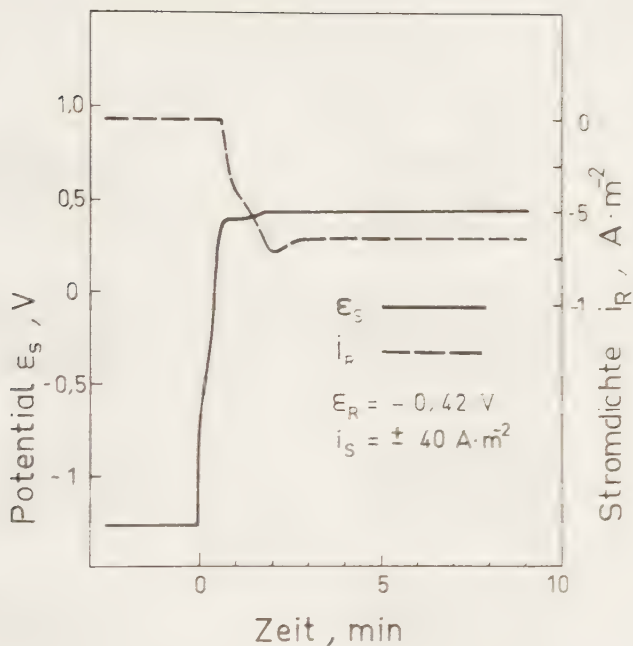


Abb. 23:

Galvanostatische Einschaltmessung zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit des Kupferauflösungsstromes an Cu70Zn30 (pH 6,9)

$\epsilon_s = f(t)$ und $i_{R, \text{Cu}^+, \text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = f(t)$ für $i_S = 40 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ und $\epsilon_R = -0,42 \text{ V}$

Cu70Zn30 bei der Elektrodenreaktionswertigkeit $n=1$ 53% der Gesamtstromdichte und bei $n=2$ 70% der Gesamtstromdichte beiträgt, so ergibt sich sowohl für den Cu_2O - als auch Cu -Deckschichtenbereich eine jeweilige Schichtbildungsteilstromdichte von ca. 30% der Gesamtstromdichte. Auf poten-

tiostatistische Bedingungen übertragen, bei denen im Cu_2O -Bildungsbereich geringere Gesamtstromdichten gemessen werden als im CuO -Bildungsbereich, wären also im CuO -Bereich insgesamt höhere Schichtdicken zu erwarten, was auch tatsächlich zu beobachten ist.

2.1.9 SCHLUSSFOLGERUNGEN ZUR DECKSCHICHTENBILDUNG

Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in ammoniakalischer Lösung der pH-Werte 7 und 9 haben ergeben, daß die Legierung im kathodischen Potentialbereich gewisse Analogien zum reinen Zink und im anodischen Potentialbereich zum reinen Kupfer aufweist und je nach Elektrodenpotential, jedoch unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten, zur Ausbildung von Zinkoxid- bzw. Kupferoxidschichten führen kann. Die bei stark kathodischer Polarisierung entstehen den äußerst dünnen Zinkoxid-Passivfilme schützen den Werkstoff im vorliegenden Angriffsmedium vor Entzinkung. Die im anodischen Potentialbereich je nach Polarisationshöhe entstehenden Cu_2O - bzw. CuO -Schichten erreichen Dicken, die es gestatten, sie aufgrund ihrer optischen Erscheinungsform auch hinsichtlich ihrer chemischen Natur rein augenscheinlich zu unterscheiden (Abb. 24). Wie ein Vergleich der unter potentiostatischen Bedingungen in ammoniakalischer Lösung der pH-Werte 6,9 und 8,9 erzeugten Oberflächenschichten veranschaulicht (Abb. 24), ist der bislang einmütig in der Literatur beschriebene starke pH-Einfluß des Elektrolyten hinsichtlich seiner Eigenschaft oxidische Deckschichten auszubilden nicht zutreffend und dahingehend zu korrigieren, daß je nach Elektrodenpotential, nach Sichtbarkeit und chemischer Natur unterschiedliche oxidische Deckschichten entstehen können, deren Gleichgewichtspotentiale naturgemäß vom pH-Wert des Elektrolyten abhängen. Der einzige wahre pH-Einfluß besteht darin, daß mit zunehmender Alkalität der Lösung vor Erreichen des endgültigen Durchbruchpotentials zu-

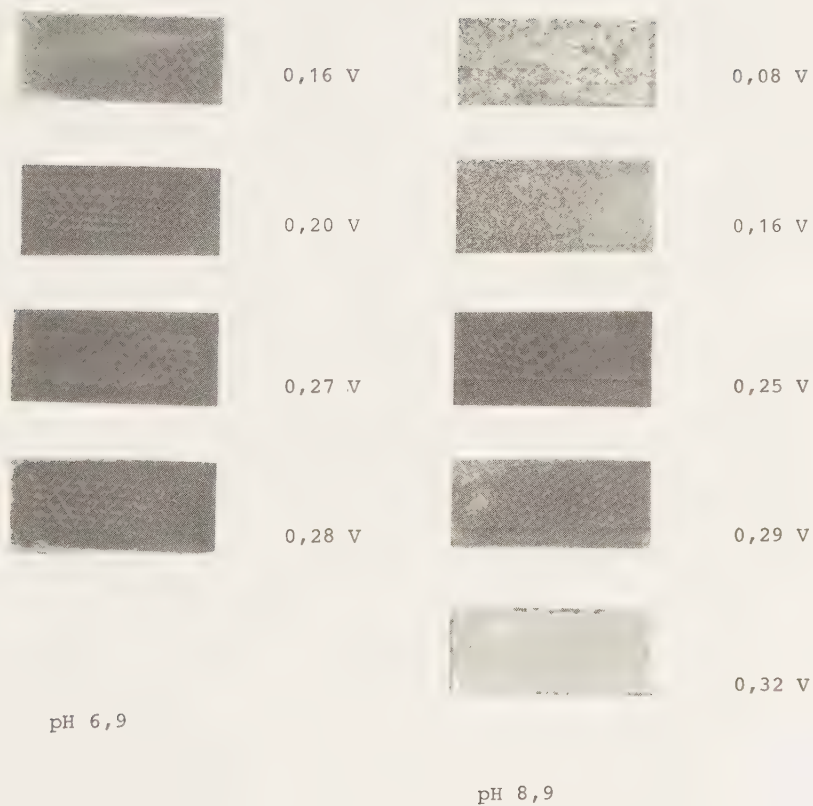


Abb. 24:

Erscheinungsformen der in neutraler (a) und schwach alkalischer (b) ammoniakalischer Lösung auf Cu₇₀Zn₃₀ entstehenden Oberflächenschichten

sätzlich mit dem Ausfällen einer Hydroxidschicht zu rechnen ist, die nach Prüfungen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse aus Kupferhydroxid mit einem erheblichen Anteil Zink besteht. Ob und inwieweit sich die unterschiedlichen Oxidarten auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten der Cu70Zn30-Legierung auswirken können, soll im weiteren geklärt werden.

2.2 Spannungsrisskorrosion der Cu70Zn30-Legierung in ammoniakalischer Lösung

2.2.1 KENNTNISSTAND UND PROBLEMSTELLUNG

Binäre und ternäre Kupferbasislegierungen wie CuP, CuAs, CuZn, CuZnSn, CuZnAl, CuAl, CuAlFe und CuNi haben eine gewisse Neigung zur Spannungsrisskorrosionsanfälligkeit (22, 25, 27, 28, 46 bis 56). Der wohl typischste Vertreter der spezifisch wirkenden Angriffsmedien ist die ammoniakalische Lösung (22, 25, 46, 51). Für dieses spezifische Angriffsmittel liegen die umfangreichsten Untersuchungsergebnisse vor, was nicht zuletzt darauf zurückzuführen ist, daß diesem Medium eine erhebliche praktische Bedeutung zukommt und es darüber hinaus bei einer Reihe von Cu-Basislegierungen SprRK auslösen kann (46, 51, 53, 54).

Bei der Mehrzahl der Cu-Basislegierungen kann, entgegen zahlreicher anderer Legierungssysteme, das Rißwachstum in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung sowie Art und Konzentration des angreifenden Mediums sowohl interkristallin als auch transkristallin erfolgen (22, 25, 27, 53) und die Frage nach der Rißart ist wegen der Vielzahl von beeinflussenden Parametern eines der komplexesten Gebiete im SprRK-Verhalten dieser Werkstoffe und bis heute nicht geklärt. Aus den zahlreichen, teils kontroversen Untersuchungsergebnissen lassen sich lediglich gewisse allgemeine Tendenzen bezüglich des Rißverhaltens ableiten. So bestehen beispielsweise gewisse Neigungen für einen Übergang von interkristalliner zu transkristalliner Rißbildung mit zunehmender Kaltverformung der Werkstoffe (56, 58), mit zunehmender Legierungskonzentration binärer Legierungen (59) und beim Übergang von binären zu ternären Legierungen.

Was den Einfluß der Legierungskonzentration auf die Rißart betrifft, so läßt sich bei einigen Cu-Basislegierungen ein gewisser Zusammenhang mit der Versetzungsconfiguration der Metalle feststellen. Während eine netzwerkartige Versetzungsconfiguration häufig das interkristalline Rißwachstum begünstigt, bestehen bei coplanarer Versetzungsanordnung gewisse Tendenzen für eine transkristalline Rißausbreitung. So wird beispielsweise an CuAl-Legierungen, entsprechend einem Übergang von einer netzwerkartigen in eine coplanare Versetzungsanordnung bei ca. 3,5% Al (12, 60), auch ein Übergang von einer interkristallinen in eine zunehmend transkristalline Rißbildung, zumindest in hochkonzentrierter 15 N NH_3 -Lösung beobachtet (53, 55). Auch das stets interkristalline Bruchverhalten der CuNi-Werkstoffe steht in Einklang mit dem Befund, daß sich bei diesen Legierungen die Versetzungsconfiguration mit zunehmendem Ni-Gehalt wenig ändert (53, 54). Ebenso wird bei den CuZn-Werkstoffen entsprechend ihrer Versetzungsconfiguration, die bei Zn-Gehalten um ca. 18% von einem netzwerkartigen in einen coplanaren Charakter übergeht (54, 60), bei niedrigen Zn-Gehalten bzw. reinem Cu ein interkristallines Rißwachstum (54) und bei hohen Zn-Gehalten eine zunehmende Begünstigung transkristalliner Rißausbreitung (25, 53, 54) beobachtet (Abb. 25). Einschränkung muß allerdings gesagt werden, daß diese Zusammenhänge an CuZn-Legierungen nur dann beobachtet werden, wenn die Legierungen in bislang als "nicht-deckschichtbildend" bezeichneten ammoniakalischen Lösungen spannungskorrodiert werden (Abb. 25). In Lösungen, die zur Ausbildung schwarzer oxidischer Deckschichten, sogenannter "tarnishing layers" führen, breiten sich die Spannungskorrosionsrisse auch in höher Zn-haltigen Werkstoffen, trotz coplanarer Versetzungsanordnung, vornehmlich interkristallin aus (Abb. 25). Als typisches Beispiel für dieses unterschiedliche SpRK-Verhalten von α -Messing wird immer wieder die bei zahlreichen Untersuchungen (22, 28, 49, 53) beobachtete interkristalline Rißbildung in neutraler und transkristalline Rißbildung in

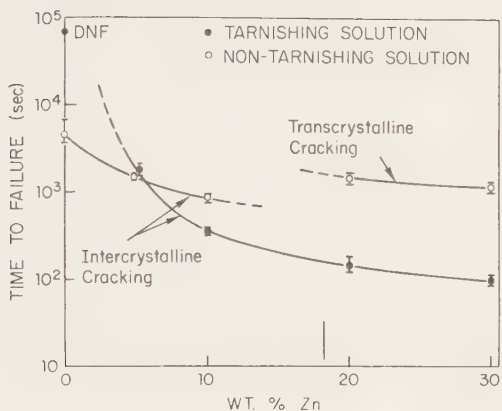


Abb. 25:

Einfluß des Zn-Gehaltes auf die Standzeit und die Rißart von α -Messing in deckschichtbildender und nicht-deckschichtbildender 15 N ammoniakalischer Lösung, nach Pugh (25)

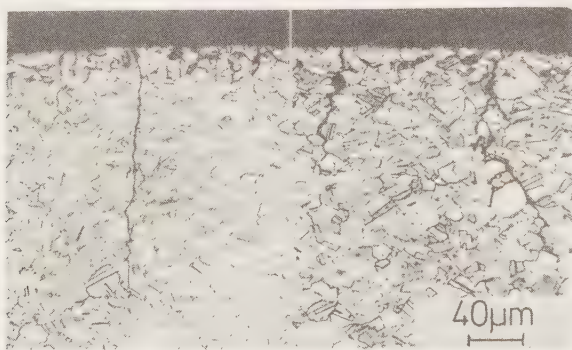


Abb. 26:

Spannungsrißkorrosion von α -Messing in ammoniakalischer Kupfersulfatlösung. Links: Transkristallin bei pH 9,4. Rechts: Interkristallin bei pH 7,3, nach Mattson (22)

schwach alkalischer jeweils 1M ammoniakalischer Lösung angeführt (Abb. 26) und damit begründet, daß diese Lösung bei pH-Werten um 7 deckschichtbildend und bei pH-Werten um 9 eben nicht deckschichtbildend wirkt (22).

Das interkristalline bzw. transkristalline Rißverhalten von α -Messing wird aufgrund derartiger experimenteller Befunde vordergründig auf den Einfluß der Lösungszusammensetzung und deren pH-Wert bezüglich Deckschichtenbildung und weniger auf die Art der Versetzungskonfiguration der Legierung zurückgeführt (22, 25). Ausgehend von experimentellen Befunden von Mattson (22), nach denen es zweierlei ammoniakalische Lösungen gibt - "tarnishing und non-tarnishing" -, die von unterschiedlichem Einfluß auf das SpRK-Verhalten der CuZn-Legierungen sein sollen, wurden für die beiden Lösungsarten bislang stets von vorneherein getrennte Spannungs-Korrosions-Mechanismen entwickelt. So wird in einem Übersichtsaufsatz von Pugh (25) über die "Mechanismen der SpRK von α -Messing in ammoniakalischer Lösung" eingangs betont, daß der Plural im Titel die Ansicht der Autoren widerspiegeln, daß bei der SpRK dieses speziellen Korrosionssystems aufgrund der beiden Lösungsarten zwei gänzlich verschiedene Mechanismen wirksam werden müssen (61, 62), einer der das Bilden und Aufreißen der tarnishing-Schicht als wesentlichen Schritt bei der Rißausbreitung ansieht (56, 63), und ein anderer, der bei Abwesenheit dieser Schicht auf einer bevorzugten Auflösung an der Rißspitze basiert, wobei die Meinungen weit auseinandergehen, wodurch diese höhere Auflösungsgeschwindigkeit hervorgerufen wird (54, 64).

Bei diesen Zusammenhängen war von grundsätzlicher Bedeutung zunächst einmal zu klären, worin sich das elektrochemische Verhalten von α -Messing in den beiden Lösungstypen unterscheidet und ob bei diesem Werkstoff tatsächlich unter deckschichtfreien Bedingungen Spannungsrißkorrosion möglich erscheint und schützende oberflächenschichten keine notwen-

dige Voraussetzung für das Auslösen von Spannungsrißkorrosionserscheinungen darstellen. Die im Rahmen dieser Fragestellung durchgeführten und im vorangehenden Kapitel 2.1 dieser Arbeit dargestellten eigenen elektrochemischen Untersuchungen an Cu70Zn30 in jeweils 1 molarer ammoniakalischer Lösung der pH-Werte 7 und 9, als typische Beispiele für sogenannte Deckschichtbildende neutrale und nicht-Deckschichtbildende schwach alkalische Lösungen, stehen keineswegs in Einklang mit der bisherigen Annahme, daß die schwach alkalische Lösung die Deckschichtenbildung unterbindet. Eigene Untersuchungen haben vielmehr ergeben, daß sich das elektrochemische Verhalten der Legierung Cu70Zn30 in den beiden "Lösungstypen" auch hinsichtlich Deckschichtenbildung nicht grundsätzlich unterscheidet und unabhängig vom pH-Wert der Lösung, je nach Elektrodenpotential, oxidische Oberflächenfilme der Art ZnO , Zn(OH)_2 , Cu_2O und CuO entstehen können. Aufgrund dieses Befundes war das völlig unterschiedliche Bruchverhalten, das an ein und derselben Legierung in Lösungen gleicher NH_3 -Gehalte und lediglich verändertem pH-Wert auftreten soll (Abb. 26), um so unverständlicher. Insbesondere stellt sich in diesem Zusammenhang auch die Frage, wieso unter dem alleinigen Einfluß von Oberflächenschichten eventuell unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, das trans- bzw. interkristalline Bruchverhalten einmal durch die Versetzungskonfiguration des Metalls bestimmt und im anderen Fall davon völlig unabhängig sein soll (Abb. 25). Zur Klärung dieser Grundsatzfrage wird in den folgenden Untersuchungen der Einfluß des Elektrodenpotentials und damit der Art der jeweils vorliegenden oxidischen Deckschicht auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten und insbesondere die entstehende Rißart an rekristallisiertem und vorverformtem Cu70Zn30 in neutraler und schwach alkalischer Lösung untersucht. Dabei wird auch der Frage nachgegangen, welche Bedeutung den starken und permanenten Deckschichtverletzungen durch Abgleitvorgänge während der Verformung der grobgleitenden Cu70Zn30 Legierung hinsichtlich der Rißkeimbildung beizumessen ist.

2.2.2 EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN UND UNTERSUCHUNGS- VERFAHREN

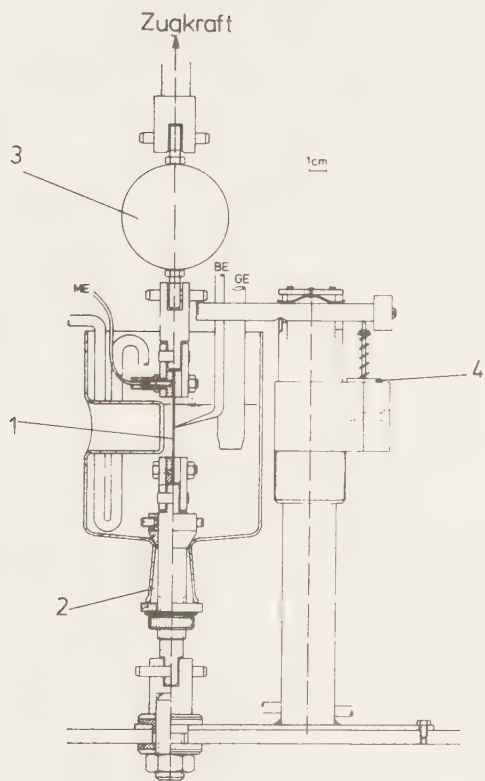
Die Spannungsrißkorrosionsversuche wurden entsprechend den elektrochemischen Messungen an Cu70Zn30 in 1 M ammoniakalischer Lösung der pH-Werte 6,9 und 9 durchgeführt. Es wurde sowohl rekristallisiertes als auch 10 bzw. 50% kaltgewalztes Material getestet, das die folgenden Festigkeitswerte aufwies:

Cu70Zn30	σ_B (MN·m ⁻²)
rekristallisiert	240
10% kaltgewalzt	290
50% kaltgewalzt	440

Die benutzten Flach-Zugproben mit Abmessungen von 70x10 mm² hatten je nach Verformungsgrad eine Dicke von 0,5, 0,45 bzw. 0,25 mm. Zur Festlegung des Rißbeginns wurden die kaltgewalzten Proben seitlich eingekerbt und die wärmebehandelten Proben mit einer funkenenerodierten Innenkerbe versehen.

Alle Spannungsrißkorrosionsprüfungen sind unter potentiostatischen Bedingungen bei einer Zugbeanspruchung mit einer konstanten Last durchgeführt worden. Die benutzte Meßzelle ist in Abb. 27 schematisch dargestellt. Die Versuchsführung erfolgte stets so, daß nach Einbau der polierten und gereinigten Probe in die Hebelapparatur, unter Vorgabe eines definierten Elektrodenpotentials, die Versuchslösung in das Elektrolytgefäß eingefüllt und stationäre elektrochemische Bedingungen abgewartet wurden. Erst anschließend erfolgte die Zugbeanspruchung mit einer konstanten Last, die während der gesamten Prüfzeit aufrechterhalten wurde.

Durch Registrieren des Stromzeitverhaltens und der Längenänderung der Probe während der Versuchszeit konnte das Rißwachstum indirekt beobachtet werden. Das Messen der auftre-



- | | |
|-------------------|------------------------|
| 1 Flachzugprobe | 2 Elektrolytgefäß |
| 3 Ringkraftmesser | 4 induct. Wegaufnehmer |

Abb. 27:

Meßzelle für SpRK-Versuche

tenden Längenänderungen der Probe erfolgte mit einem parallel zur Zugprobe angebrachten induktiven Wegaufnehmer hoher Empfindlichkeit ($1,68 \mu\text{m} \hat{=} 1 \text{ mV}$). Mit Hilfe eines Spezialmikroskops mit großem Arbeitsabstand ließ sich das Rißwachstum durch ein planparalleles Fenster des Elektrolytgefäßes auch direkt beobachten.

Da beim vorliegenden SpRK-System häufig nur Einzelrisse auftreten, wurden zur besseren Beurteilung des trans- bzw. interkristallinen Rißverlaufes, die SpRK-Versuche prinzipiell vor dem Bruch der Probe abgebrochen und einer metallographischen Prüfung unterzogen.

2.2.3 SPANNUNGSRISSKORROSIONSBESTÄNDIGKEIT IM KATHODISCHEN POTENTIALBEREICH

Bei kathodischer Polarisierung der Cu₇₀Zn₃₀-Legierung in Cu⁺⁺-freier 1M ammoniakalischer Lösung entstehen oberhalb des Zn/ZnO-Gleichgewichtspotentials (vgl. Abschn. 2.1.5) äußerst dünne gut schützende Zinkoxidschichten. Bei SpRK-Prüfungen an derartigen ZnO-behafteten Messingproben ließen sich im Potentialbereich von -1,0 V bis -0,3 V nach Prüfzeiten bis zu 500 Stunden weder in neutraler noch schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung Spannungsrißkorrosionsphänomene nachweisen.

Läßt man zunächst bei einem positiveren Elektrodenpotential an einer kupferoxidbehafteten Probe einen Spannungskorrosionsriß anlaufen, wobei das Rißwachstum durch direkte mikroskopische Beobachtung sowie durch Messung der Längenänderung der Probe erkannt wird, und erniedrigt während des Rißwachstums sprunghaft das Elektrodenpotential bis deutlich unter das Cu₂O/Cu-Reduktionspotential, so kommt selbst ein laufen-

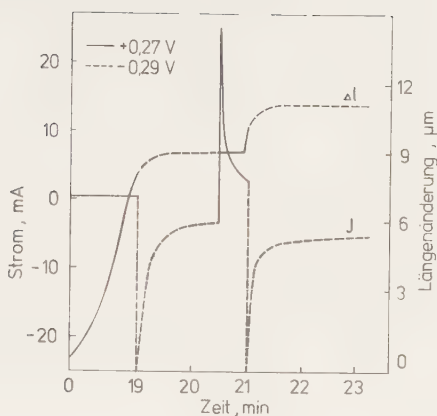


Abb. 28:

Einfluß der anodischen und kathodischen Polarisation von Cu70Zn30 auf das Rißwachstum in ammoniakalischer Lösung (pH 6,9)

der Riß zum Stillstand (Abb. 28). Wie man am zeitlichen Abklingen des Kupferoxid-Reduktionsstromes sowie der Längenänderung der Probe erkennt, wird das Rißwachstum jedoch nicht unmittelbar nach Vorgabe des kathodischen Potentialwertes, sondern erst nach weitgehender Reduktion der Kupferoxidschicht unterbunden (Abb. 28). Diese Zeitverzögerung des Rißstillstandes nach Vorgabe eines kathodischen Potentialwertes, die im wesentlichen durch die Reduktionszeit des Kupferoxids bestimmt wird, läßt vermuten, daß es sich hierbei weniger um einen kathodischen Schutzeffekt üblicher Art, sondern vielmehr um einen Deckschichteneffekt handelt. Nach erneuter anodischer Polarisation setzt entsprechend die Rißausbreitung erst wieder nach einer die Elektrodenoberfläche vollständig bedeckenden Kupferoxidschicht ein, was sich wiederum am zeitlichen Abklingen des Oxydations-

stromes, einer deutlichen Schwarzfärbung der Probenoberfläche und der mit einer entsprechenden Zeitverzögerung wiedereinsetzenden Längenänderung der Probe eindeutig beobachten läßt (Abb. 28). Derartige Wechsellpolarisationsversuche lassen sich bis zum Bruch der Probe beliebig oft wiederholen.

Aus den experimentellen Befunden, daß Cu₇₀Zn₃₀ sowohl im ZnO-bedeckten als auch bei Wechsellpolarisationsversuchen Cu-bedeckten Oberflächenzustand beständig gegen SpRK ist, wohl aber im Kupferoxidbildungsbereich eine hohe Anfälligkeit aufweist, kann geschlossen werden, daß die Deckschichtenbildung allein keine hinreichende Bedingung für das Auslösen von Spannungsrißkorrosionserscheinungen am vorliegenden Korrosionssystem darstellt.

Weitere Wechsellpolarisationsversuche haben ergeben, daß bei anodischer Polarisation eingeleitete SpRK-Vorgänge nur dann unterbunden werden, wenn das Potential unter das Gleichgewicht für die Cu-Auflösung erniedrigt wird. Um ein Rißwachstum zu ermöglichen, scheint nach diesen Ergebnissen außer einer Deckschichtbildung auch eine hinreichend hohe Auflösungsgeschwindigkeit der Legierung an der Rißspitze erforderlich zu sein und diese Zusatzforderung kann erst nach Überschreiten des Elektrodenpotentials für die Auflösung des Kupfers als Hauptkomponente der Legierung erreicht werden.

2.2.4 SPANNUNGSRISSKORROSION IM POTENTIALBEREICH DER Cu₂O-BILDUNG

Cu₂O-Schichten bilden sich in neutraler und schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und der Polarisationsdauer als mehr oder weniger poröse Oberflächenschichten aus (Abb. 29 a und b), und er-

scheinen je nach Dicke matt messingfarben bis olivgrün oder bräunlich (Abb. 29 c). Sie wachsen orientiert auf dem Cu₇₀Zn₃₀-Grundwerkstoff auf (Abb. 29 a) und erwecken durch ihre poröse orientierte Struktur den Eindruck als wäre der Werkstoff angeätzt und deckschichtfrei, was wohl als Grund dafür anzusehen ist, daß derartige Oberflächenzustände bislang stets als deckschichtfrei bezeichnet wurden.

Durch gewaltsames mechanisches Entfernen der Cu₂O-Schicht am Probenrand läßt sich aber eindeutig nachweisen, daß es sich wohl um massive gut schützende Oberflächenschichten handelt (Abb. 29 c). Sie weisen bereits im mechanisch unbeanspruchten Zustand stärkere Störungen und größere Poren längs



Abb. 29 a:

REM-Aufnahme einer orientiert aufgewachsenen Cu₂O-Oberflächenschicht, pH 9, +0,16 V, Polarisationsdauer 2 h

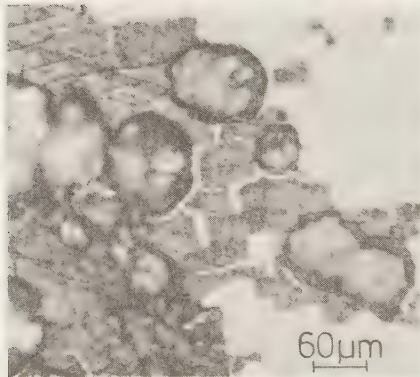
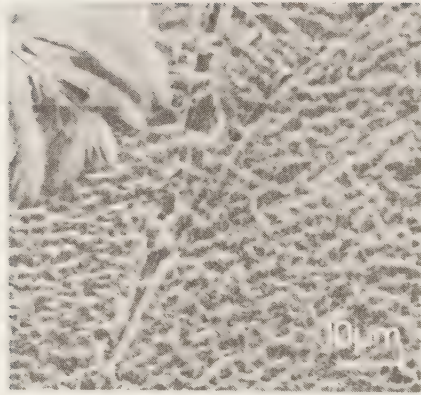


Abb. 29 b und c:

- b. Deckschichtstörungen und starke Porenbildung längs Korn-
grenzen sowie salzartige Ausblühung innerhalb der Korn-
fläche
- c. Cu_2O -Oberflächenschicht, die zum direkten Nachweis teil-
weise mechanisch entfernt wurde

Korngrenzen sowie vereinzelte lokale Korrosionserscheinungen im Bereich der Kristallflächen auf, die vorzugsweise in schwach alkalischer Lösung zu salzartigen Ausblühungen führen können (Abb. 29). Nach diesen Befunden sind an Cu_2O -bedecktem Cu70Zn30 von vorneherein gewisse Voraussetzungen für lokale Korrosionserscheinungen an Korngrenzen und Kornflächen gegeben.

Zur Klärung inwieweit sich Cu_2O -Schichten auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten, insbesondere das interkristalline bzw. transkristalline Bruchverhalten von Cu70Zn30 in neutraler und schwach alkalischer Lösung auswirken können, sind SpRK-Prüfungen an rekristallisiertem sowie kaltgewalztem Messing im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung durchgeführt worden, deren Ergebnisse im folgenden dargelegt werden. Das potentiostatisch vorgegebene Elektrodenpotential wurde bei diesen Versuchen stets so hoch gewählt, daß bei eventuellen geringfügigeren Potentialabfällen im Rißinneren auch an diesen Stellen noch die gewünschten Bedingungen für eine Cu_2O -Bildung vorherrschen sollten, was sich insbesondere in schwach alkalischer Lösung, wegen der hier auftretenden höheren Überspannung, als wichtig erwies. Die Gewährleistung einer hinreichend guten Erfüllung dieser Bedingung wird auch dadurch begünstigt, daß bei den benutzten dünnen Flachzugproben die entstehenden Spannungskorrosionsrisse stark aufgeweitet werden, und somit auch ein guter Ausgleich des Elektrolyten im Rißinneren mit dem Lösungsinnen von der Probenseite her erfolgen kann. Zum besseren Vergleich der Prüfergebnisse wurde die Belastungshöhe bei allen Werkstoffzuständen $0,4 \sigma_B$ gewählt.

Wie ein erster Vergleich von SpRK-Prüfergebnissen an rekristallisiertem Cu70Zn30 unter Cu_2O -Bedingungen in neutraler und schwach alkalischer Lösung zeigt, ist der Rißverlauf unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten rein interkristallin (Abb. 30). Im metallographischen Schliff erkennt man neben

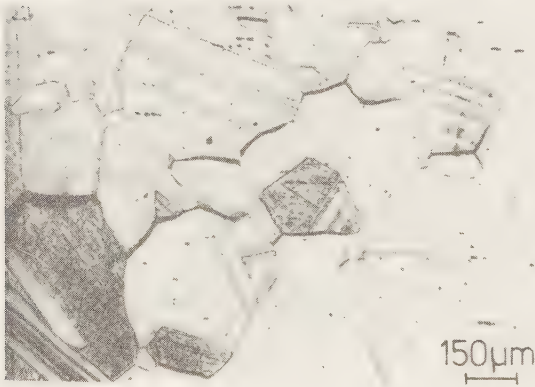
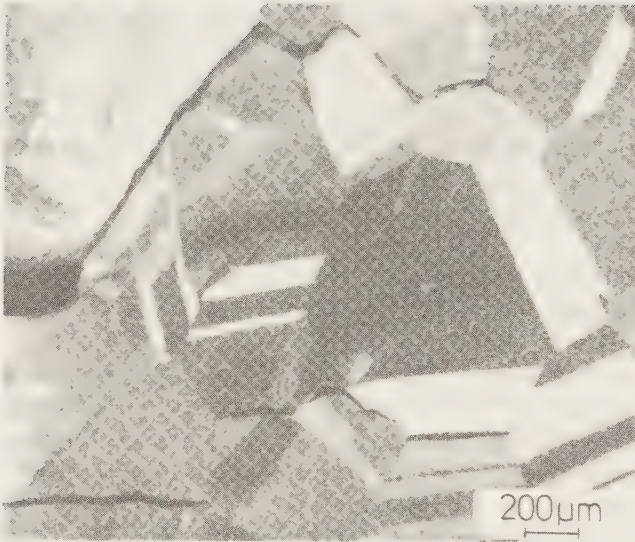


Abb. 30:

Rein interkristalline Risse in rekristallisiertem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung in neutraler und schwach alkalischer Lösung
a. pH 6,9, +0,2 V; b. pH 8,7, +0,13 V

den Spannungskorrosionsrissen, die unter den vorliegenden Versuchsbedingungen starke, stets interkristalline Rißverzweigungen aufweisen, noch den vereinzelt, insbesondere bei pH 8,7 auftretenden lokalen Korrosionsangriff, der von der Probenoberfläche ausgehend sich bis in tiefere Regionen erstreckt (Abb. 30 b). Aufgrund der vergleichbaren SpRK-Prüfergebnisse von Abb. 30 a und b, die keineswegs in Einklang mit den bisher in der Literatur beschriebenen Befunden einer vornehmlich transkristallinen Rißbildung in schwach alkalischer Lösung stehen, war es erforderlich, alle weiteren SpRK-Untersuchungen stets sowohl in neutraler als auch schwach alkalischer Lösung durchzuführen, da nur ein systematischer Vergleich aller Prüfergebnisse aufzuzeigen vermag, inwieweit sich die Art der oxidischen Deckschicht und/bzw. der Vorverformungsgrad des Materials auf das inter- bzw. transkristalline Bruchverhalten des vorliegenden Korrosionssystems auswirken kann.

Auch an 10% kaltgewalztem Cu70Zn30 erfolgt die Rißausbreitung im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung - wiederum unabhängig vom pH-Wert der Lösung - vorwiegend interkristallin (Abb. 31), jedoch treten im Vergleich zum rekristallisierten Material vereinzelt Ansätze transkristalliner Rißverzweigungen und kurze seitliche transkristalline Anrisse an den interkristallinen Hauptrissen auf (Abb. 31 b). Der Einfluß des Kaltwalzens äußert sich darüber hinaus in einer gewissen Verminderung der Rißausbreitungsgeschwindigkeit, die in Abschnitt 2.2.10 eingehender behandelt wird.

Erst mit zunehmendem Kaltwalzgrad der Legierung tritt eine entscheidende Änderung im SpRK-Verhalten auf. So wird an 50% kaltgewalztem Material bei Potentialwerten, die zur Cu_2O -Bildung führen, wiederum unabhängig vom pH-Wert der Lösung, eine starke Begünstigung transkristalliner Rißausbreitung beobachtet (Abb. 32), die zu einer weiteren Verminderung der Rißfortschrittgeschwindigkeit führt. Das



Abb. 31 a:

Vorwiegend interkristalline Risse in 10% kaltgewalztem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung, pH 6,9, +0,2 V

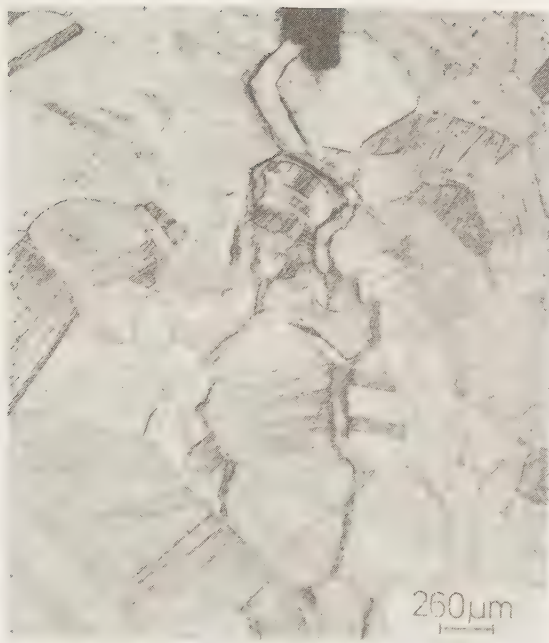


Abb. 31 b:

Vorwiegend interkristalline Risse mit vereinzelten transkristallinen Reißansätzen in 10% kaltgewalztem Cu70Zn30 im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung, pH 9, +0,13 V

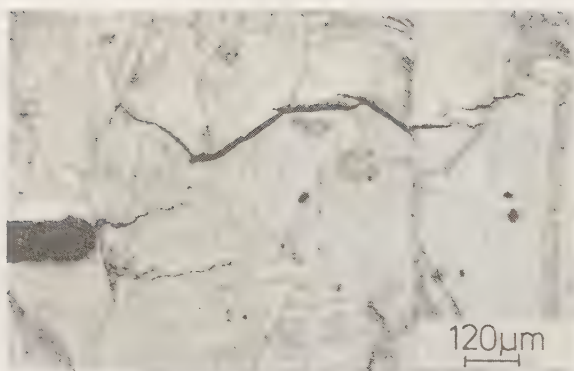


Abb. 32:

Starke Begünstigung transkristallinen Rißwachstums in 50% kaltgewalztem Cu70Zn30 im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung neutraler und schwach alkalischer Lösung
a. pH 6,9, +0,2 V; b. pH 8,2, +0,13 V

Rißwachstum erfolgt unter diesen Versuchsbedingungen längs Korngrenzen, längs Zwillingsgrenzen, aber häufig auch rein transkristallin durch die Kristallite und trotz einer gewissen Begünstigung längs Zwillingsgrenzen, in nicht erheblichem Umfang auch quer durch Zwillinge (Abb. 33). Der bevorzugte SpRK-Angriff längs Zwillingsgrenzen kann in vereinzelten Fällen ein völliges Herausbrechen einzelner Zwillingslamellen zur Folge haben (Abb. 33 a). Aus detaillierten Untersuchungen zum rein transkristallinen Rißpfad hat sich ergeben, daß auch ein derartiger Rißfortschritt keineswegs rein zufälligen Richtungen folgt, sondern sich stets an Gleitebenen orientiert. Selbst bei einer Rißausbreitung quer durch Zwillinge besteht, entsprechend der mehrfachen Richtungsänderung der Gleitebenen an den Grenzen der Zwillingslamellen, auch eine große Tendenz für eine analoge Richtungsänderung des Spannungskorrosionsrisses (Abb. 33 b und c).

Andererseits läßt sich aus den experimentellen Befunden von Abb. 34 unschwer erkennen, daß sich ein transkristallin fortschreitender Riß nicht notwendigerweise stets längs einer einzigen Gleitebene ausbreiten muß. Er kann vielmehr seine Richtung von einer Gleitebene zu einer anderen Gleitebene bzw. von einem Gleitsystem zu einem anderen kreuzenden Gleitsystem ändern, so daß der Gesamteindruck entsteht, als verlief der Riß willkürlich transkristallin.

Die systematischen Untersuchungen zum Bruchverhalten von Cu₇₀Zn₃₀ im Potentialbereich der Cu₂O-Bildung neutraler und schwach alkalischer ammoniakalischer Lösungen haben eindeutig ergeben, daß die interkristalline bzw. transkristalline Bruchart vordergründig durch die Höhe des vorausgehenden Umformgrades im Kaltwalzprozeß der Legierung bestimmt wird und mit zunehmendem Kaltverformungsgrad des Werkstoffs die transkristalline Rißausbreitung begünstigt wird. Die



Abb. 33:

Orientierung der Spannungskorrosionsrisse an Zwillingsgrenzen und Gleitebenen innerhalb Zwillinge in 50% kaltgewalztem Cu70Zn30 in neutraler (a, b) und schwach alkalischer (c) Lösung

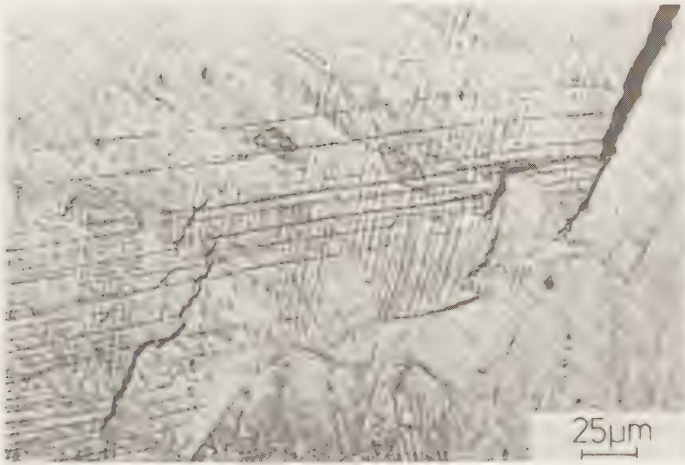
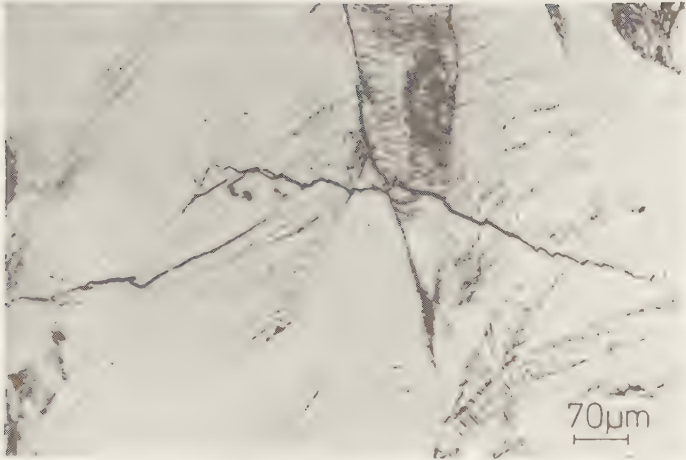


Abb. 34:

Möglicher Wechsel des transkristallinen Rißweges von einer Gleitebene zu einer anderen und von einem Gleitsystem zu einem anderen kreuzenden Gleitsystem in 50% kaltgewalztem Cu70Zn30

i

Verformungshöhe des Werkstoffs im SprRK-Experiment scheint dabei eine untergeordnetere Rolle zu spielen, da selbst nach erheblichen Reißlängen, die zu einer merklichen Steigerung der mechanischen Spannung im Restquerschnitt der Probe führen, keine Änderungen im jeweils charakteristischen Reißverlauf zu verzeichnen waren. Die völlige Übereinstimmung des SprRK-Verhaltens im neutralen und schwach alkalischen Elektrolyten steht in Einklang mit dem analogen elektrochemischen Verhalten des Werkstoffs bei diesen pH-Werten.

2.2.5 SPANNUNGSRISSKORROSION IM POTENTIALBEREICH DER CuO-BILDUNG

Oberhalb des Gleichgewichtspotentials für die $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Umwandlung entstehen gut haftende, rein augenscheinlich gleichmäßig schwarze glänzende lackähnliche CuO-Schichten. Sie wachsen, wie die REM-Aufnahme einer Probe veranschaulicht bei der die CuO-Schicht teilweise gewaltsam entfernt wurde, völlig homogen und gleichmäßig auf und bewirken, wie das freigelegte Grundmetall zeigt, einen guten Korrosionsschutz (Abb. 35 a). Lichtmikroskopisch betrachtet (Abb. 35 b), weisen diese Deckschichten trotz einer Dicke von mehreren μm jedoch unterschiedliche Schwärzungsgrade der einzelnen Kristallite auf, was auf ein epitaktisches Aufwachsen des Oxids auf dem Messingsubstrat schließen läßt (65).

Nach diesem Befund sollte man einen gleichmäßigen Schutz der Kristallflächen annehmen und die höchste Störstellendichte an den Korngrenzen erwarten, an denen Oxidschichten unterschiedlicher Orientierung aneinandergrenzen. Das Auftreten vereinzelter Schichtrisse längs Korngrenzen mechanisch unbeanspruchter Proben konnte auch nachgewiesen werden (Abb. 36 a). Eine plastische Verformung des Werkstoffs nach Ausbildung der CuO-Schicht bewirkt durch die an der Oxid-

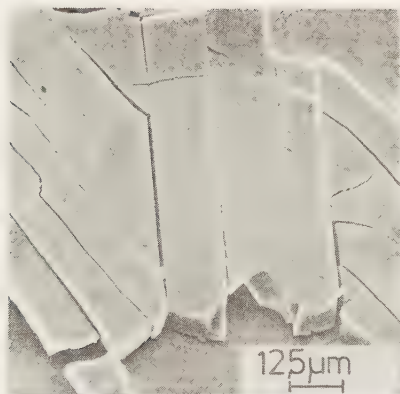


Abb. 35 a:

REM-Aufnahme einer in schwach alkalischer Lösung entstandenen CuO-Schicht, die teilweise mechanisch entfernt wurde.

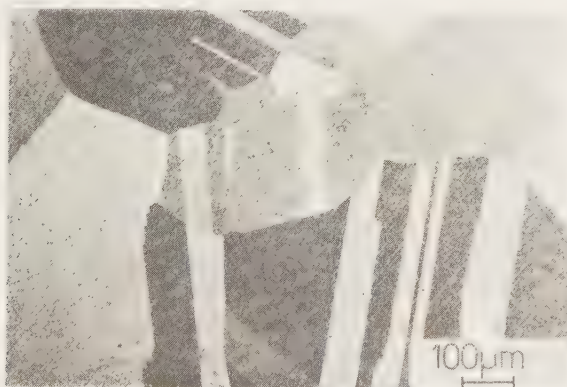


Abb. 35 b:

Lichtmikroskopische Aufnahme einer ca. 5 µm dicken CuO-Schicht mit unterschiedlichen Schwärzungsgraden der einzelnen Kristallite, entstanden bei pH 6,9, +0,27 V, 1,5 h



Abb. 36:

- a. Deckschichttrisse längs Korngrenzen einer mechanisch beanspruchten CuO-Schicht, pH 8,8, +0,25 V, 1,5 h
- b. CuO-Schicht mit austretenden Gleitebenen nach einer plastischen Verformung, pH 6,9, +0,27 V, 1,5 h

oberfläche austretenden Gleitstufen, zusätzliche Schichtrisse längs der Gleitebenen der grobgleitenden Cu₇₀Zn₃₀-Legierung (Abb. 36 b). Inwieweit sich diese Oxidrisse einerseits an Korngrenzen und andererseits längs Gleitebenen auf das SpRK-Verhalten des Messings auswirken können, wird durch die im folgenden dargelegten Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen im Potentialbereich der CuO-Bildung geklärt. Bei diesen SpRK-Experimenten wurde das potentiostatisch vorgegebene Elektrodenpotential wiederum so hoch gewählt, daß bei eventuellen Potentialänderungen im Rißinneren auch dort Bedingungen für eine CuO-Bildung vorherrschten, was sich bei den wesentlich dickeren CuO-Schichten metallographisch eindeutig nachweisen ließ. Entsprechend den gleichmäßigen CuO-Schichten der Probenoberfläche werden auch die Rißflanken der Spannungskorrosionsrisse durch gleichmäßig dicke kontinuierliche CuO-Filme repassiviert (Abb. 37 a).

Im rekristallisierten Zustand des Werkstoffs breiten sich die Spannungskorrosionsrisse unter derartigen elektrochemischen Bedingungen, wiederum unabhängig vom pH-Wert der ammoniakalischen Lösung, stets rein interkristallin aus (Abb. 37 b). Sie erreichen jedoch im Vergleich zur ebenfalls rein interkristallinen Rißbildung an rekristallisiertem Material im Potentialbereich der Cu₂O-Bildung, bei gleicher Höhe der Zugbeanspruchung, deutlich höhere Rißfortschrittgeschwindigkeiten.

Nach diesem experimentellen Befund hat die Oxidart einen Einfluß auf die SpRK-Empfindlichkeit, die sich unter CuO-Bedingungen sowohl in einer Verkürzung der Rißinkubationszeit als auch in einer deutlichen Erhöhung der eigentlichen Rißfortschrittgeschwindigkeit, die Werte bis zu 10^{-3} mm/sec erreichen kann, äußert. Ein Einfluß der Oxidart auf das trans- bzw. interkristalline Bruchverhalten läßt sich bislang jedoch nicht erkennen.



10 μm

Abb. 37 a:

Repassivierung der Rißflanken durch CuO , pH 6,9, +0,28 V

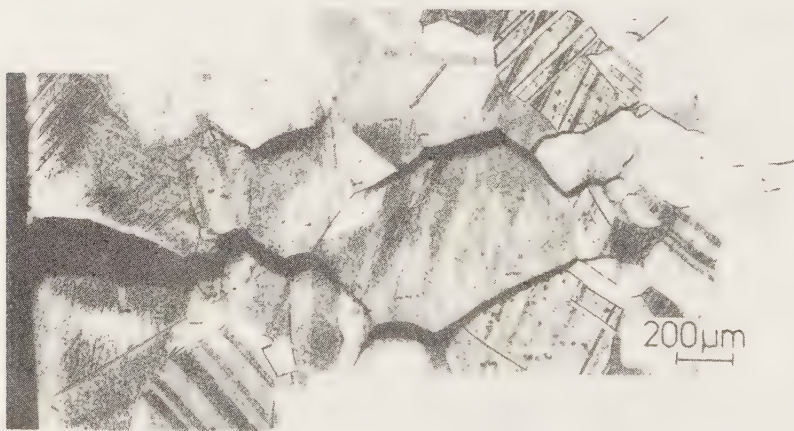


Abb. 37 b:

Rein interkristalline Risse in rekristallisiertem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$
im Potentialbereich der CuO -Bildung, pH 6,9, +0,28 V,
 $100 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$, 0,3 h

Auch im 10% kaltgewalzten Zustand des Werkstoffs bleibt das rein interkristalline Spannungsrißkorrosionsverhalten an CuO bedecktem Cu70Zn30 im neutralen und schwach alkalischen ammoniakalischen Angriffsmedium bestehen (Abb. 38 a und b). Die Tendenz für einen interkristallinen Rißfortschritt ist selbst am vorverformten Material so groß, daß bei ungünstiger Einkerbung der Probe mit einer inmitten eines Kristalliten gelegenen Kerbspitze, der Spannungskorrosionsanriß an der weitgehend entlasteten Kerbflanke und darüber hinaus parallel zur Zugspannungsrichtung anläuft, bis er die nächst günstiger gelegene Korngrenze erreicht (Abb. 38 b).

Entscheidend wichtig ist jedoch der Befund, daß das interkristalline Rißwachstum, unter elektrochemischen Bedingungen einer CuO-Bildung, selbst an sehr stark kaltgewalztem Material weitgehend aufrechterhalten bleibt. Die Abbildungen 39 a und b zeigen hierzu Beispiele für das vorwiegend interkristalline Rißverhalten an 50% kaltgewalztem Cu70Zn30 in neutraler und schwach alkalischer Lösung. Unter den vorliegenden SprK-Bedingungen ist lediglich bei ungünstiger Lage der funkenerodierten Kerbspitze im Korninneren bzw. bei äußerst ungünstiger Lage einer Korngrenze zur Zugspannungsrichtung eine gewisse Tendenz für transkristalline Rißansätze zu beobachten. Im Gegensatz zum Spannungsrißkorrosionsverhalten des Messings im Potentialbereich der Cu₂O-Bildung kann unter elektrochemischen Bedingungen, die sowohl an der Probenoberfläche als auch im Rißinneren eine CuO-Passivierung hervorrufen, weder ein hoher Umformgrad im vorausgehenden Kaltwalzprozeß des Materials, noch ein hoher Verformungsgrad bei der Zugbeanspruchung im SprK-Experiment den transkristallinen Rißfortschritt entscheidend begünstigen. Dieses Verhalten ist insofern bemerkenswert, als gerade bei Vorliegen einer CuO-Oberflächenschicht, innerhalb der Zone plastischer Verformung, die der Rißspitze vorausseilt, die Abgleitvorgänge nachweislich durch die Oxidschicht hindurchlaufen und zu deutlich erkennbaren Gleitstufen im Oxidfilm



Abb. 38:

Rein interkristalline Risse in 10% kaltgewalztem Cu₇₀Zn₃₀
im Potentialbereich der CuO-Bildung in neutraler und schwach
alkalischer Lösung

a. pH 6,9, +0,28 V; b. pH 8,8, +0,27 V



Abb. 39:

Vorwiegend interkristalline Risse in 50% kaltgewalztem Cu₇₀Zn₃₀ im Potentialbereich der CuO-Bildung in neutraler und schwach alkalischer Lösung
a pH 6,9, +0,28 V; b. pH 8,7, +0,25 V

führen (Abb. 40). Es ist hervorzuheben, daß es sich bei der Mikraufnahme der Abb. 40 um die Oberflächenaufnahme einer spannungskorrodierten Probe handelt, die nach dem SpRK-Versuch keiner weiteren Behandlung, auch keiner häufig angewandten Ätzbehandlung zur Sichtbarmachung der Gleitebenen, unterzogen wurde. Am Abstand der Gleitebenen erkennt man außerdem, daß es sich um Grobgleitung handelt, die eine hohe Gleitstufenhöhe mit sich bringt und damit ein örtliches Aufreißen der Schutzschicht mit aktiven Zonen zur Folge haben sollte. Und dennoch stellen derartige Gleitstufen im CuO-Film, wie die SpRK-Prüfergebnisse des vorliegenden Abschnitts eindeutig gezeigt haben, keinen bevorzugten Initialvorgang für die Spannungsrißkorrosion der Cu70Zn30-Legierung dar. Das Bruchverhalten dieses Werkstoffs ist unter "tarnishing" Bedingungen, unabhängig vom pH-Wert der Lösung und weitgehend unabhängig vom Kaltwalzgrad des Werkstoffs, vornehmlich interkristallin und wird damit vordergründig durch die elektrochemischen Bedingungen und insbesondere durch die Art der oxidischen Deckschicht bestimmt.

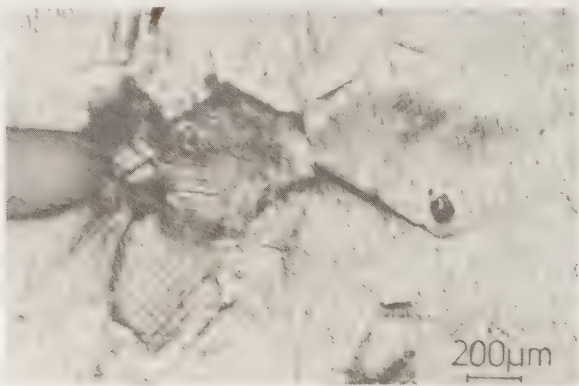


Abb. 40:

Oberflächenaufnahme einer spannungskorrodierten Probe mit Verformungszonen um den Riß, die ausgeprägte Gleitstufen in der CuO-Schicht aufweisen. Ungeätzt, pH 6,9, +0,27 V, $150 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$

2.2.6 SPANNUNGSRISSKORROSIONSVERHALTEN IM POTENTIAL- BEREICH DER MISCHOXIDBILDUNG

Im Übergangsbereich der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Umwandlung können nach Abb. 13 sandwichartige Oberflächenmischoxide auftreten. Derartige elektrochemische Bedingungen können auch im Reißinneren vorherrschen und zu einer Bedeckung der Reißflanke mit massiven $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Belägen führen (Abb. 41 a). Zur Prüfung, in welcher Weise sich derartige Mischoxide auf das SpRK-Verhalten auswirken können, sind Versuche an 50% kaltgewalztem Material am geeignetsten, da dieser Werkstoffzustand bei reinen Cu_2O -Schichten ein transkristallines und bei Vorliegen reiner CuO -Schichten ein vornehmlich interkristallines Bruchverhalten begünstigt. Wie die Prüfergebnisse von Abb. 41 b zeigen, breitet sich ein Spannungskorrosionsriß im Bereich der Mischoxidbildung in neutraler Lösung vornehmlich interkristallin aus und läßt nur gewisse Tendenzen für kleine transkristalline Seitenanrisse erkennen. Da ein solches Bruchverhalten weitgehend der reinen CuO -Bedingungen entspricht, ist zu vermuten, daß das vorwiegend interkristalline Reißwachstum entweder durch den gut schützenden CuO -Film an der Phasengrenze Oxid/Lösung oder aber durch die große Deckschichtendicke der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Sandwichschicht hervorgerufen wird.

In schwach alkalischer Lösung ist unter Bedingungen einer Mischoxidbildung, die sich bei pH 9 bis zu 80 mV oberhalb des $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Gleichgewichts erstrecken kann, die Haftfestigkeit der entstehenden Sandwichschicht herabgesetzt und unter plastischer Verformung des Werkstoffs im SpRK-Versuch kann die lösungsseitige CuO -Schicht bzw. die gesamte Deckschicht, insbesondere im Reißspitzenbereich, wo die höchsten Verformungsvorgänge ablaufen, leicht abplatzen (Abb. 42 a). Es kann keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden, wie sich die geringe Haftfestigkeit des Mischoxids im Reißinneren auswirkt. Jedenfalls weist der Reißverlauf unter diesen Versuchsbedingungen sowohl inter- als auch trans-

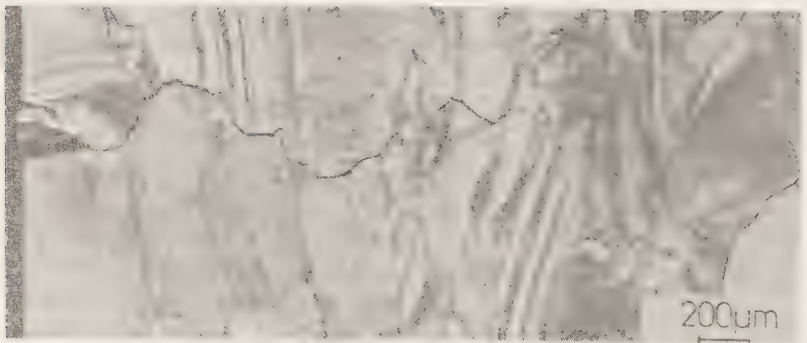


Abb. 41:

Repassivierung der Rißflanken durch $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Mischoxid (a) und ihr Einfluß auf das Rißverhalten in 50% kaltgewalztem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ (b). pH 6,9, +0,23 V

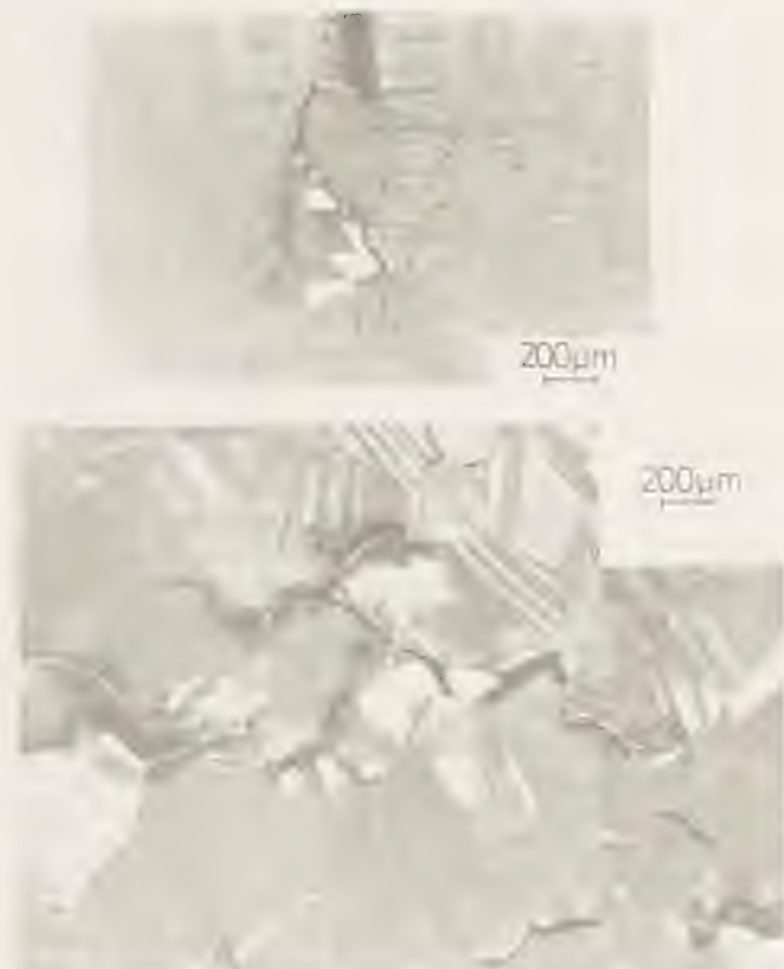


Abb. 42:

Abplatzern der $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Skalenschicht im Rißspitzenbe-
reich (a) und sein Einfluß auf das Rißverhalten in 10%
kaltgewalztem Cu70Zn30 (b). pH 9, +0,22 V

kristalline Anteile auf und die Rißflanken sind zum Teil stark ankorrodiert, was zumindest einen gewissen Einfluß der Haftfestigkeit des Oxids auf das SpRK-Verhalten vermuten läßt (Abb. 42 b).

2.2.7 SPANNUNGSRISSKORROSIONSVERHALTEN UNTER FREIEN KORROSIONSBEDINGUNGEN

Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen unter freien Korrosionsbedingungen der Cu70Zn30 Legierung in ammoniakalischer Lösung laufen unter mehr oder weniger undefinierten elektrochemischen Bedingungen ab, da das Ruhepotential des vorliegenden Korrosionssystems mit zunehmender Prüfdauer durch die Legierungsauflösung und den damit verbundenen ansteigenden Cu^{++} -Gehalt der Lösung stetig zunimmt. In schwach alkalischer Lösung kann beispielsweise das freie Korrosionspotential, je nach Versuchsdauer bzw. Vorgabe bestimmter Cu^{++} -Gehalte von 0 bis 0,05 M, zwischen -0,1 V und +0,05 V variieren. Da erst nach Überschreiten des Gleichgewichtspotentials für die Cu_2O -Bildung oberhalb -0,06 V bei pH 9 die erforderlichen Deckschichtbedingungen zur Auslösung von SpRK-Erscheinungen am vorliegenden Korrosionssystem geschaffen werden, herrschen unter freien Korrosionsbedingungen nur nach Vorgabe von $\geq 0,01 \text{ M Cu}^{++}$ von vorneherein die erforderlichen Deckschichtbedingungen vor, während in Cu^{++} -freien Lösungen diese Bedingungen erst während des Korrosionsversuchs erreicht werden. So änderte sich während einer SpRK-Prüfung an 10% kaltgewalztem Cu70Zn30 in einer ammoniakalischen 0,01 M CuSO_4 -Lösung des pH-Wertes 8,8 das Ruhepotential von -0,04 V zu Versuchsbeginn auf +0,02 V während der Prüfzeit und führte, entsprechend den vorherrschenden Cu_2O -Deckschichtbedingungen und dem schwach vorverformten Werkstoffzustand, zu einem vorwiegend interkristallinen, stark verzweigten Spannungskorrosionsriß mit

deutlichen Ansätzen transkristalliner Rißausbreitung. Andererseits kann das freie Korrosionspotential von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung nur bis in den Cu_2O -Bildungsbereich ansteigen, so daß das SpRK-Verhalten stets durch diesen Oberflächenzustand bestimmt wird.

Auch in neutraler ammoniakalischer Lösung ändert sich das Korrosionspotential mit der Cu^{++} -Konzentration der Lösung, erreicht jedoch bereits in Cu^{++} -freien Elektrolyten rasch Werte im Cu_2O -Bildungsbereich und steigt mit zunehmender Cu^{++} -Konzentration bis über das $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Gleichgewichtspotential an. Aufgrund der gegebenen Möglichkeit, im neutralen Elektrolyten unter freien Korrosionsbedingungen verschiedenartige Kupferoxide bzw. Mischoxide auszubilden und der bereits gewonnenen Erkenntnis, daß das Bruchverhalten der $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -Legierung empfindlich von der Art der jeweils vorliegenden oxidischen Deckschicht abhängen kann, ist es in neutraler Lösung um so schwieriger, unter freien Korrosionsbedingungen aussagekräftige Spannungsrißkorrosionsergebnisse zu erhalten. Zumindest wird erforderlich, unter diesen Prüfbedingungen die Zeitabhängigkeit des Elektrodenpotentials zu kontrollieren.

So betrug das Ruhepotential nach Zugbeanspruchung einer 50% kaltgewalzten Legierung in einer neutralen ammoniakalischen Lösung mit 0,01 M CuSO_4 -Zusatz +0,235 V, lag damit unterhalb des $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Gleichgewichts und führte entsprechend diesem Potentialwert zur Ausbildung einer braunen Cu_2O -Schicht. Wie das metallographische Schliffbild der spannungskorrodierten Probe in Abb. 43 a aufzeigt, ist der Rißverlauf entsprechend dem stark vorverformten Werkstoffzustand und den vorliegenden Oberflächenbedingungen gemischt inter- und transkristallin.

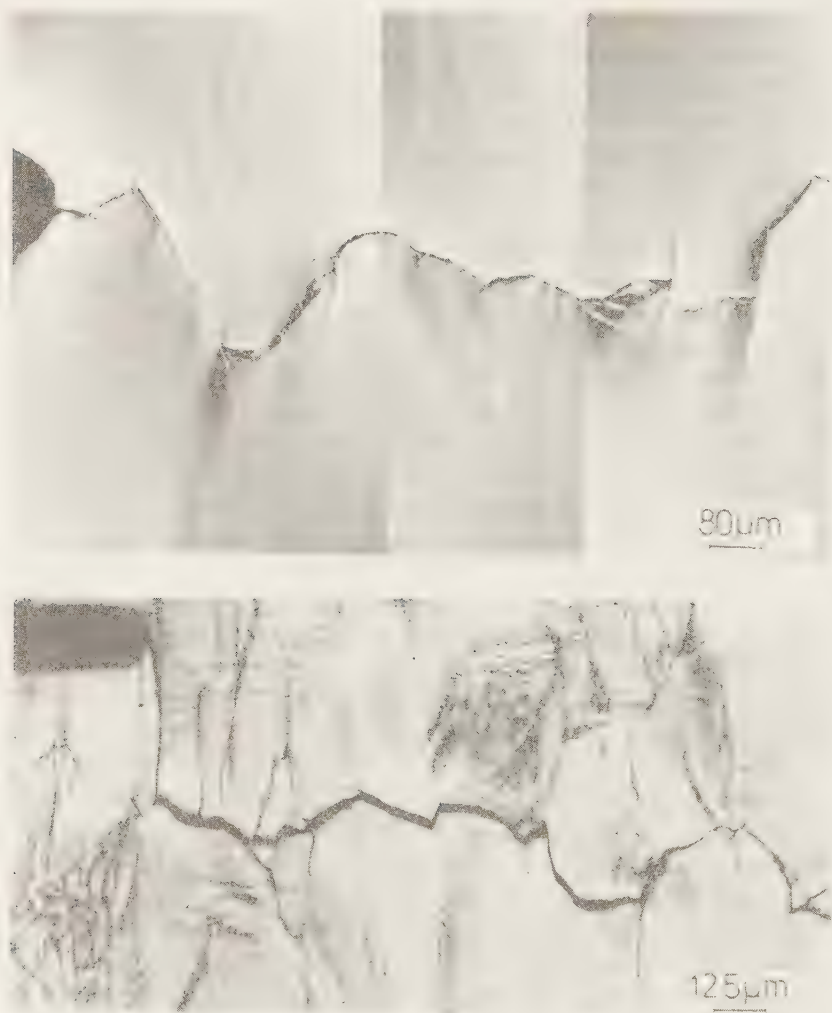


Abb. 43:

Einfluß der Cu^{++} -Konzentration des Elektrolyten auf das inter- und transkristalline Bruchverhalten von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ unter freien Korrosionsbedingungen in neutraler Lösung

a. 0,01 M Cu^{++} , $\epsilon_R = +0,23 \text{ V}$, $200 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$

b. 0,05 M Cu^{++} , $\epsilon_R = +0,265 \text{ V}$, $200 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$

In einem 0,05 M CuSO_4 enthaltenden Elektrolyten erreichte das Korrosionspotential dagegen +0,265 V, lag damit oberhalb des $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Gleichgewichts und führte zur Ausbildung einer gleichmäßig schwarzen CuO -Schicht. Entsprechend den Erwartungen der bisherigen Befunde, war der Rißverlauf unter diesen Versuchsbedingungen vorwiegend interkristallin und führte unter Zugbeanspruchung mit einer konstanten Last erst nach weit fortgeschrittener Rißausbreitung und damit sehr hoher Zugbeanspruchung im Restquerschnitt zu einer erstmaligen transkristallinen Rißverzweigung (Abb. 43 b).

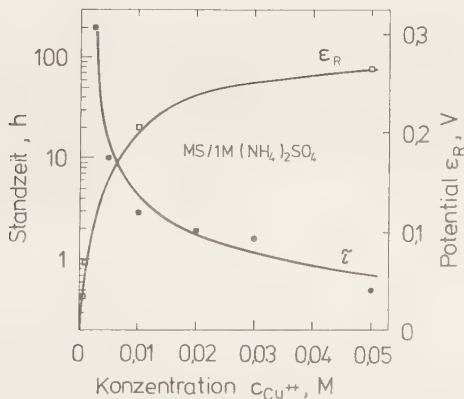


Abb. 44:

Einfluß der Cu^{++} -Konzentration auf das Korrosionspotential ϵ_R und die Standzeit τ von α -Messing in 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Standzeitmessungen nach Uhlig (66))

Die häufig getroffene Aussage, daß SprK an CuZn-Legierungen in ammoniakalischer Lösung nur unter Zusatz bestimmter Cu^{++} -Konzentrationen möglich sei und die SprK-Anfälligkeit deutlich von der Cu^{++} -Konzentration abhängt (66), ist nach eigenen Untersuchungen ausschließlich auf das $c_{\text{Cu}^{++}}$ -abhängige Korrosionspotential zurückzuführen. So läßt sich

beispielsweise die von Uhlig et al (66) bestimmte Standardzeitabhängigkeit von der Cu^{++} -Konzentration eindeutig der zugehörigen Potentialabhängigkeit eigener Messungen und insbesondere den jeweiligen Deckschichtenbedingungen zuzuordnen (Abb. 44).

2.2.8 LOCHFRASS UND SPANNUNGSRISSKORROSION IM TRANS-PASSIVBEREICH

Das System $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ /ammoniakalische Lösung weist ein Durchbruchpotential auf, nach dessen Überschreiten die Schutzwirkung der CuO -Schicht zusammenbricht und die Stromdichte der Legierungsauflösung je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger steil ansteigt (vgl. Abb. 4). In neutraler ammoniakalischer Lösung treten nach Erreichen des unter stationären potentiostatischen Bedingungen gemessenen Durchbruchpotentials, an mechanisch unbelastetem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ Lochfraßerscheinungen auf. Wie Beispiele metallographischer Querschliffe bei +0,305 V korrodierter Proben zeigen, werden nicht nur strukturlose mehr oder weniger halbrunde Löcher (Abb. 45 a), sondern weit häufiger polygonale, durch Gitterebenen begrenzte Ätzgrübchen, ausgebildet (Abb. 45 b). Von besonderer Bedeutung ist der experimentelle Befund, daß die kristallographische Struktur der Löcher nicht nur auf den Startvorgang und das frühe Entwicklungsstadium der Lochbildung beschränkt bleibt, wie das bei zahlreichen anderen Metallen (Fe , Cr -Stähle, CrNi -Stähle, Ni und Al) zu beobachten ist (6, 67), sondern vielmehr auch im weit

fortgeschrittenen Stadium des Wachstums und nach langer Polarisationsdauer (20 h) erhalten bleiben kann, wie am Beispiel der Abb. 45 b zu ersehen ist. Das Auslösen von Lochfraßerscheinungen an Cu70Zn30 in halogenidfreien, sulfathaltigen ammoniakalischen Lösungen kann sicherlich auf die spezifische Wirkung der SO_4^{2-} -Ionen zurückgeführt werden. Die lochfraßerzeugende Wirkung von Sulfationen ist beispielsweise von Vetter (68) an reinem Eisen nachgewiesen worden. Die typischen Vertreter der spezifisch wirkenden Anionen zur Erzeugung von Lochfraß an passiven Metallen im allgemeinen (6) und an Kupferbasislegierungen im besonderen, stellen allerdings chloridhaltige Lösungen dar (69).



Abb. 45:

Querschliffe durch typische Lochfraßstellen an Cu70Zn30 nach einer Polarisationsdauer von 20 h bei +0,305 V in neutraler ammoniakalischer Lösung

Unter mechanischer Zugbeanspruchung mit einer konstanten Last kann an Cu70Zn30 beim Durchbruchspotential in neutraler ammoniakalischer Lösung neben Lochfraß auch Spannungsrisskorrosion auftreten. In Abb. 46 a erkennt man in der Oberflächenaufnahme einer spannungskorrodierten 10% kaltgewalzten Flachprobe neben den Spannungskorrosionsrissen zahlreiche charakteristische kristallographische Löcher, die eine zeilenförmige Anordnung in Richtung austretender Gleitebenen vermuten lassen. Da selbst im metallographischen Schliff eine derartige Reihung von Löchern zu beobachten ist (Abb. 46 b), kann es sich möglicherweise um submikroskopische Korrosionstunnel handeln, wie sie für CuAu- und NiAu-Legierungen in FeCl_3 -Lösungen (70) sowie für 18/10 CrNi-Stahl in $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung (71) berichtet werden. Als Ursache der SpRK bei diesen erwähnten Korrosionssystemen wird die Reihung von Tunneln mit anschließendem mechanischen Bruch der Stege zwischen Tunneln angenommen (70, 71). Nach der charakteristischen Erscheinungsform der beim Lochfraßpotential in neutraler Lösung erhaltenen Spannungskorrosionsrisse zu urteilen (Abb. 46 b), gibt es berechtigte Hinweise, daß die SpRK unter lochfraßauslösenden elektrochemischen Bedingungen ebenfalls durch Tunnelkorrosionsercheinungen verursacht wird.

Oberhalb des Durchbruchpotentials wird in neutraler Lösung mit zunehmender anodischer Polarisierung der CuZn-Legierung der abtragende Korrosionsangriff so stark begünstigt, daß die zugbeanspruchten Proben vornehmlich durch Verminderung des Probenquerschnitts und weniger durch SpRK zu Bruch gehen. Eindeutige Spannungskorrosionsrisse konnten nur unterhalb +0,4 V erhalten werden.

In schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung unterscheidet sich das Verhalten von Cu70Zn30 im Transpassivbereich, und nur in diesem Potentialbereich, deutlich von dem in neutraler Lösung, was eine getrennte Behandlung der Korro-

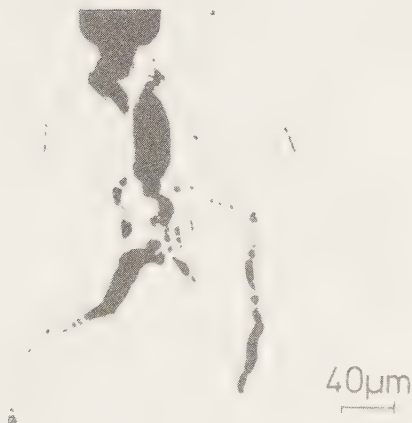
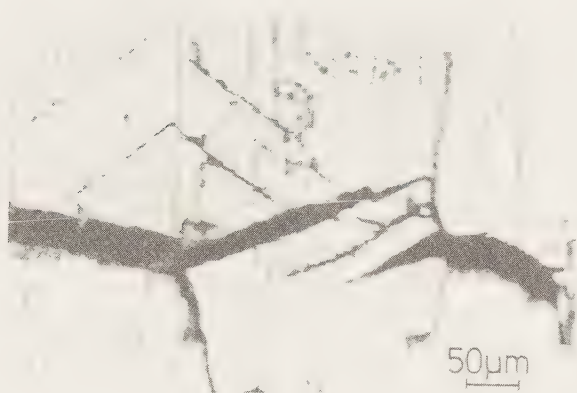


Abb. 46:

Spannungskorrosionsrisse und kristallographischer Lochfraß beim Durchbruchpotential des Systems Cu70Zn30 in neutraler Lösung

a. Oberflächenaufnahme

b. metallographischer Schliff

sionserscheinungen einschließlich der SpRK-Phänomene erforderlich macht. Unter stationären potentiostatischen Bedingungen läßt sich der Beginn des Transpassivbereichs bei pH 9 zu +0,31 V bestimmen. Er unterscheidet sich damit unwesentlich von dem in neutraler Lösung, was insofern zunächst nicht überraschend erscheint, da das Lochfraßpotential im allgemeinen nicht vom pH-Wert der Lösung abhängt (6). Bemerkenswert ist allerdings, daß, anders als in neutraler Lösung, bei diesem Durchbruchpotential kein Lochfraß entsteht. Läßt man zunächst an mechanisch unbeanspruchtem Cu₇₀Zn₃₀ bei +0,304 V, also unmittelbar unterhalb des Durchbruchpotentials, eine gleichmäßig gut schützende CuO-Schicht aufwachsen, und beansprucht anschließend die Probe mit einer konstanten Zuglast, so reißt die Deckschicht in den Zonen plastischer Verformung längs der aus der Probenoberfläche austretenden Gleitebenen auf und die Probenoberfläche scheint sich, ausgehend von diesen lokalen aktiven Stellen, durch Auflösung der CuO-Schicht allmählich zu aktivieren (Abb. 47). Am schnellsten erfolgt die Schichtauflösung an den Schnittpunkten sich schneidender Gleitebenen, was zu einer pflastersteinartigen Erscheinungsform der verbleibenden CuO-Schicht führt (Abb. 47). In den CuO-freien Bereichen findet aber weder Lochfraß noch sonst ein bevorzugter Korrosionsangriff statt, was vermutlich damit begründet werden kann, daß im Transpassivbereich schwach alkalischer ammoniakalischer Lösungen die Stromdichte zunächst nicht beliebig hoch ansteigt und der Zustand einer Art "Sekundärpassivität" erreicht wird.

Bei Elektrodenpotentialen im Bereich vollständiger "Sekundärpassivität", bei $E \geq 0,315$ V, überzieht sich die Probenoberfläche mit milchig erscheinenden massiven Oberflächenschichten, die nach Prüfungen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse Kupferhydroxid vermuten lassen, das einen erheblichen Anteil Zink enthält. Diese Schichten bilden sich im Elektrolyten als kontinuierliche geschlossene Oberflä-

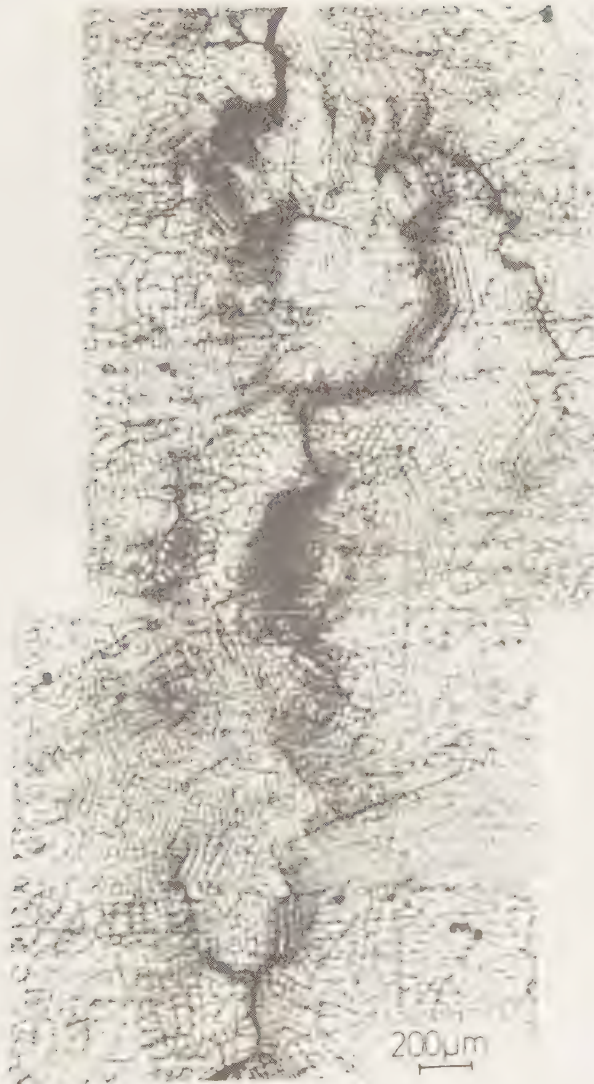


Abb. 47:

Erscheinungsform der CuO-Schicht nach plastischer Verformung zu Beginn des Transpassivbereichs in schwach alkalischer Lösung (pH 8,8). Helle Zonen: CuO

chenschichten aus. Nach Entnahme aus dem Elektrolyten und Spülen, läßt sich während des Trocknungsvorgangs lichtmikroskopisch innerhalb weniger Minuten eine zunehmende, spinnwebartig voranschreitende Ribildung beobachten, die zu teilweisem Abplatzen der Schicht führt. Rasterelektronenmikroskopisch weist die Schicht an ihrer Oberfläche eine charakteristische wabenartige Struktur auf (Abb. 48 b). Wie man an Querschnittsflächen durch die Schicht, beispielsweise an abgeplatzten Stellen erkennt, scheint jedoch das Schichtinnere völlig kompakt zu sein (Abb. 48 c). Dieser Befund erklärt die relativ gute Schutzwirkung des Hydroxids. Unter abgeplatzten Hydroxidfilmen läßt sich rasterelektronenmikroskopisch selbst bei 6000-facher Vergrößerung keinerlei Korrosionsangriff feststellen (Abb. 48 c), und somit scheint der Ausdruck "Sekundärpassivität" zu Recht gewählt. Diese Hydroxidschichten führen zu einer ausgeprägten SpRK-Anfälligkeit der Cu70Zn30-Legierung. Bezüglich des Bruchverhaltens wirken sie sich ähnlich den Cu₂O-Schichten aus, wobei mit zunehmendem Verformungsgrad im Kaltwalzprozess des Werkstoffs eine zunehmende Begünstigung transkristalliner Ribildung und Riäusbreitung zu verzeichnen ist (Abb. 49 a und b).

Lochfraßerscheinungen treten in schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung erst nach Überschreiten des Durchbruchpotentials der "Sekundärpassivität" bei Elektrodenpotentialen oberhalb +325 mV auf, wobei die Schutzwirkung der Kupferhydroxidschicht allmählich zusammenbricht und die Stromdichte der Metallauflösung steil ansteigt. Hierbei werden Bedingungen für das Auslösen von Lochfraß geschaffen. Dabei entstehen zumindest nach längerer Polarisationsdauer und unter mechanischer Zugbelastung des Messings weitgehend strukturlöse runde Löcher, die wiederum tunnelartig in den Werkstoff hinein fortschreiten. Die Entstehung von zylindrischen engen Korrosionstunneln in Legierungen mit einer wesentlich edleren Legierungskomponente ist nach Swann (70)

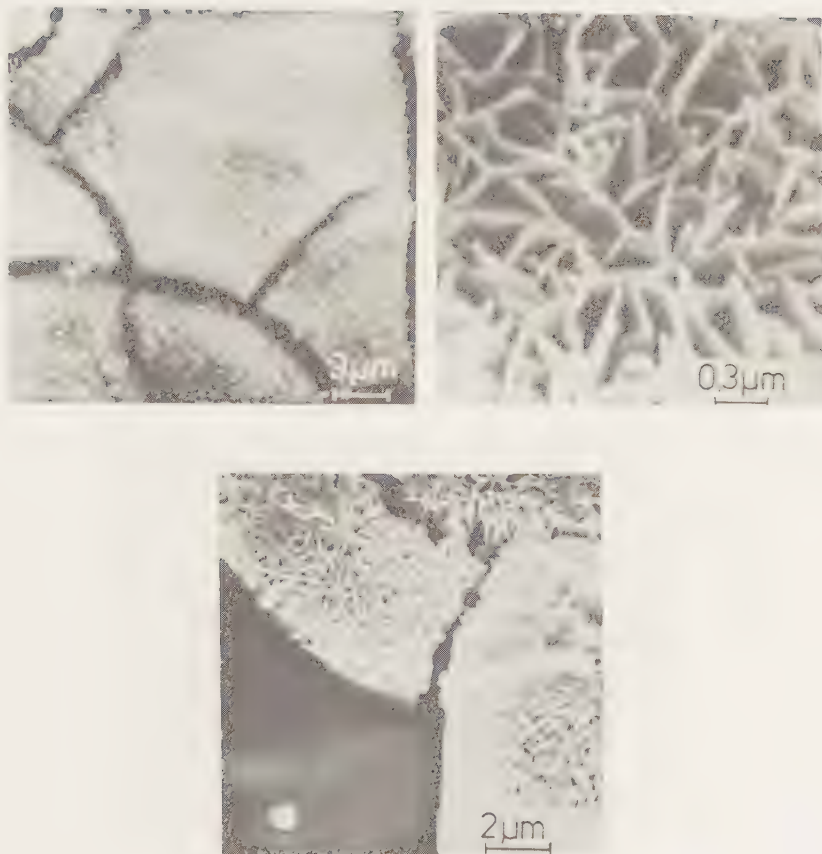


Abb. 48:

- a. Kupferhydroxidschicht mit nachträglich entstandenen Deckschichtrissen
- b. Wabenartige Struktur der Hydroxidoberfläche
- c. Teilweise freigelegtes Grundmetall ohne erkennbaren lokalen Korrosionsangriff



Abb. 49:

Zunehmende Begünstigung transkristalliner Rißausbreitung an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -bedecktem Cu70Zn30 mit zunehmendem Kaltwalzgrad der Legierung

a. 10% kaltgewalzt, pH 8,7, +0,314 V

b. 50% kaltgewalzt, pH 8,9, +0,315 V

als eine spezielle Erscheinungsform der selektiven Korrosion zu betrachten. Seine theoretischen Deutungen gehen davon aus, daß die Tunnelwände durch Belegung mit der unlöslichen Edelmetallkomponente bzw. um Größenordnungen schlechter löslichen edleren Legierungskomponente resistent werden und eine bevorzugte Auflösung am Tunnelboden stattfindet.

Beim vorliegenden Korrosionssystem Cu70Zn30/ammoniakalische Lösung scheint diese Theorie der Tunnelbildung als selektive Korrosionserscheinung mit bevorzugter Zinkauflösung weniger zu offend zu sein, oder aber der Schutz der Tunnelwände wird zumindest nicht durch eine metallische Kupferschicht bewirkt. Jedenfalls sind bei lichtmikroskopischer Betrachtung im polarisiertem Licht, am Lochboden weniger tiefer Löcher, leuchtend granatrote Kristalle festzustellen, die eine für Kupferoxidul unverwechselbare Eigenfarbe aufweisen und damit anzeigen, daß der Lochboden mit Cu_2O bedeckt ist (Abb. 50). Die Loch- bzw. Tunnelwände erschei-

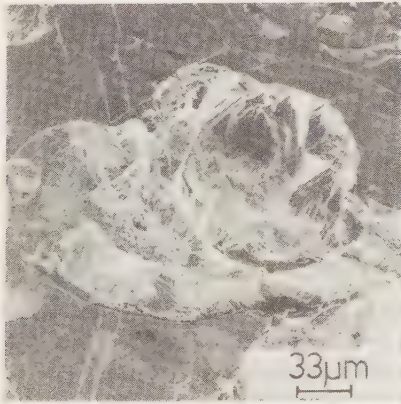


Abb. 50:

Erscheinungsform der Lochfraßstellen im polarisierten Licht mit granatroten Kupferoxidulkristallen auf dem Lochboden und blauen Salzkristallen an den Lochrändern

nen dagegen bläulich bis dunkel und lassen eher einen Schutz durch CuO vermuten. Aufgrund der völlig unterschiedlichen Erscheinung des Tunnelbodens und der Tunnelwände ist eine Entstehung der Cu_2O -Kristalle nach Entnahme der Probe aus der Korrosionslösung auszuschließen. Darüber hinaus erkennt man an den Lochrändern häufig dickere blaue salzartige Korrosionsprodukte (Abb. 50).

Durch eingehendere Untersuchungen zum Startvorgang und dem Wachstum von Lochfraßstellen ist es gelungen einige charakteristische Stadien rasterelektronenmikroskopisch aufzunehmen (Abb. 51). Hiernach beginnt das eigentliche Wachstum von Löchern prinzipiell unter Salzpusteln (Abb. 51 a), die beim weiteren Fortschreiten des Lochfraßes allmählich wieder verschwinden (Abb. 51 b). Nach längerer Polarisationsdauer von beispielsweise 20 h entstehen Löcher mit einem Durchmesser von bis zu 150 μm . Bei dieser Größe ist es möglich, den Lochboden rasterelektronenmikroskopisch genauer zu identifizieren. Dabei ist festzustellen, daß nur die Randzonen des Lochbodens mit Cu_2O -Kristallen bedeckt sind, und am eigentlichen Lochgrund blankes Metall mit ausgeprägten kristallographischen Ätzgrübchen vorliegt (Abb. 51 c). Das vorwiegende Auftreten kubischer Kristallflächen und das Vordringen senkrecht zu diesen Flächen ist offensichtlich. Diese Befunde lassen sich nur schwer mit einem selektiven Zinkauflösungsmechanismus unter Zurücklassung einer weitgehend reinen metallischen Cu-Schicht verstehen, wie er für Edelmetalllegierungen beschrieben wird und auch für CuZn -Legierungen aufgrund der stark unterschiedlichen Gleichgewichtspotentiale für die beiden Metallkomponenten wiederholt angenommen wurde (64). Da nach Galveli (72) beispielsweise an reinem Aluminium ein völlig analoger kristallographischer Angriff des Lochbodens zu beobachten ist, sind derartige Erscheinungsformen des Lochfraßes ohnedies nicht notwendigerweise mit einem selektiven Angriff von Legierungen in Verbindung zu bringen. Die an $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ erhaltenen experi-



Abb. 51:

REM-Aufnahmen der verschiedenen Stadien der Entstehung und des Wachstums eines Loches

- a. Frühes Stadium der Lochbildung unter Salzpustel
- b. Späteres Stadium des Lochwachstums
- c. Lochboden mit kristallographischen Ätzgrübchen und Cu_2O -Kristallen in der Randzone

mentellen Befunde lassen sich, zumindest rein qualitativ, mit einem Mechanismus verstehen, wie er in Abb. 52 schematisch skizziert ist. An der Probenoberfläche herrscht das potentiostatisch vorgegebene Potential der Sekundärpassivität vor und an den, durch die spezifischen Sulfationen bewirkten, Durchbruchstellen wird durch den augenblicklich hohen Stromanstieg eine Übersättigung der Lösung erreicht, die das Ausfällen fester salzartiger Korrosionsprodukte zur Folge hat (Abb. 51 a und 52 b), einen Ohmschen Potentialabfall bedingt und das Elektrodenpotential so weit absenkt, daß nunmehr Kupfer einwertig in Lösung geht und das Entstehen von Cu_2O bewirkt (Abb. 52 c). Nach längerer Polarisationsdauer können durch den Lösungsausgleich an der Pro-

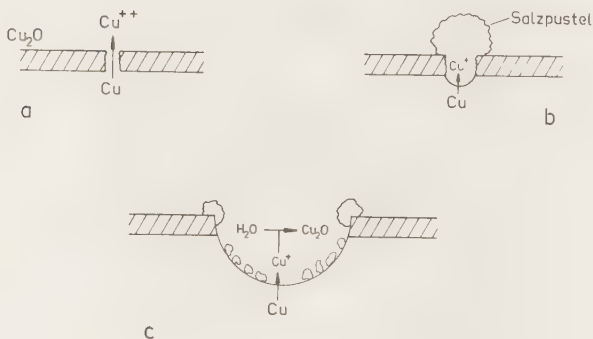


Abb. 52:

Schemaskizze zum Mechanismus des Lochfraßes an $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in ammoniakalischer Lösung

benoberfläche die Salzprodukte allmählich wieder verschwinden (Abb. 51 b und 52 c) und auch einen langsamen Lösungsausgleich im Lochinneren, insbesondere an der Lochmündung, hervorrufen und im fortgeschrittenen Stadium der Lochkorrosion bzw. bei mechanischer Zugbeanspruchung des Werkstoffs der Tunnelkorrosion, möglicherweise eine Autoxydation des Cu_2O zu CuO an den Tunnelwänden bewirken, was letztlich zu einer weiteren Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit am Tunnelboden führen kann. Die Ursache für die kristallographisch orientierte Lokalkorrosion am Lochboden bleibt wie beim reinen Aluminium ungeklärt.

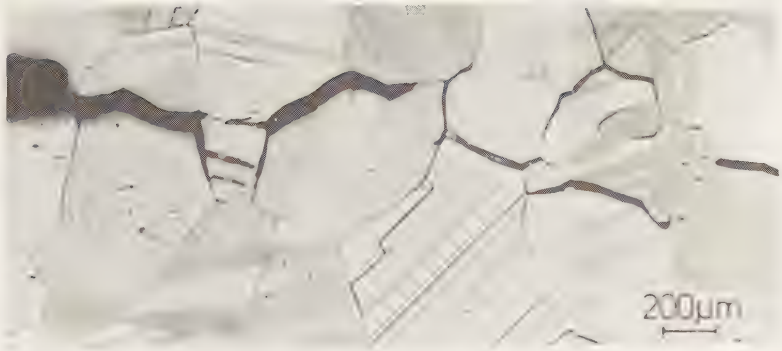
Oberhalb des Lochfraßpotentials von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ in schwach alkalischer Lösung kann auch Spannungsrißkorrosion auftreten, deren Ursache nach den vorangehenden Darlegungen möglicherweise auf Tunnelkorrosionserscheinungen zurückzuführen ist. Anders als in neutraler Lösung wird jedoch mit ansteigender anodischer Polarisierung oberhalb des Lochfraßpotentials die Spannungsrißkorrosion nicht vollständig durch zunehmende abtragende Korrosionserscheinungen verdrängt. Durch Übersättigung der Lösungsgrenzschicht fallen bei hoher anodischer Polarisierung vermehrt dicke blaue kristalline Komplexsalze aus, die die Auflösung des Metalls in gewissem Maße behindern und anscheinend der Elektrodenoberfläche einen hinreichenden Schutz für die Auslösung von SpRK-Vorgängen bieten. Jedenfalls konnte unter diesen Bedingungen, trotz hoher Auflösungsstromdichten, eine ausgeprägte stark verzweigte Rißbildung bis zu +0,7 V hervorgerufen werden.

2.2.9 WECHSELPOLARISATIONSVERSUCHE

Durch Wechselepolarisationsexperimente sollte versucht werden, die für verschiedene Potentialwerte charakteristischen Oberflächenfilme des Messings während eines SpRK-Experimentes zu ändern und zu prüfen, inwieweit die deckschichtenabhän-

gige trans- bzw. interkristalline Rißausbreitung auf derartige Änderungen anspricht. Dazu werden im folgenden die Ergebnisse einiger typischer Beispiele angeführt. Läßt man in neutraler Lösung beim Lochfraßpotential einer 10% kaltgewalzten CuZn-Legierung einen Spannungskorrosionsriß bis zu einer zur eindeutigen Beurteilung hinreichenden Länge anlaufen, was durch direkte mikroskopische Beobachtung des Rißwachstums im Elektrolyten festgestellt werden konnte, und erniedrigt sprunghaft das Elektrodenpotential in den stabilen CuO-Bildungsbereich, so entstehen in der ersten Polarisationsphase erwartungsgemäß inter- und transkristalline Risse (Abb. 53 a). Ein metallographischer Schliff aus diesem SprK-Bereich läßt wiederum die für das Lochfraßpotential charakteristischen Korrosionstunnel erkennen, die durch eine Reihung von Löchern längs kristallographischer Ebenen bzw. Korngrenzen entstehen (Abb. 53 b). Nach Umschalten auf +0,27 V wird die Haftfestigkeit der Schicht beeinträchtigt und blättert an einzelnen Stellen ab. Der weitere Rißfortschritt erfolgt jedoch, entsprechend den neuen elektrochemischen Bedingungen, längs Korngrenzen und nur vereinzelt längs Zwillingsgrenzen, wobei auffällt, daß diese Risse selbst nach langen, in Abb. 53 a nicht mehr dargestellten Wegen, eine deutlich schmalere Rißbreite aufweisen und keine tunnelartigen Korrosionserscheinungen mehr zu beobachten sind.

Wie schnell sich das Rißverhalten den neuen elektrochemischen Bedingungen nach Umpolarisieren anpaßt, läßt sich aufgrund einer Wechselformierung während des SprK-Experiments nicht exakt beurteilen, da nach sprunghafter Änderung des Elektrodenpotentials, insbesondere auf Werte, die zu einer Deckschicht anderer chemischer Zusammensetzung führen, die ursprüngliche Schicht meistens nicht kontinuierlich umgewandelt wird, sondern bei fast allen durchgeführten Beispielen zunächst mehr oder weniger stark und mehr oder weniger rasch abplatzt und erst allmählich die neuen Oberflächen-



Zeitabschnitt I

|

Zeitabschnitt II

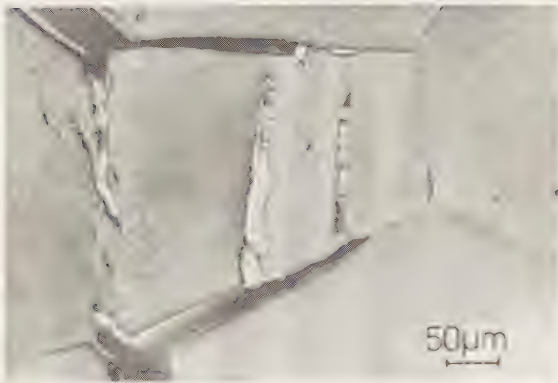


Abb. 53:

- a. Wechselelektrolyseversuch an 10% kaltgewalzte
Cu70Zn30 in neutraler Lösung
Zeitabschnitt I: +0,305 V
Zeitabschnitt II: +0,27 V
- b. Tunnelkorrosion während Zeitabschnitt I



Abb. 54 a und b:

Wechsellösungsversuch ($+0,312\text{ V} / +0,25\text{ V}$) an
50% kaltgewalztem Cu70Zn30 in schwach alkalischer Lösung

a. Rißbildung bei $+0,312\text{ V}$

b. Entstehung neuer Risse bei $+0,25\text{ V}$



Abb. 54 c und d:

- c. Abplatzen der $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht nach Potentialänderung von +0,312 V auf +0,250 V und Passivierung freigelegter Metalloberflächen durch CuO
- d. Kristalline Korrosionsprodukte im Rißinneren nach Potentialerniedrigung auf +0,25 V

bedingungen geschaffen werden. Abb. 54 c zeigt hierzu als typisches Beispiel das Abplatzen der bei pH 9 entstandenen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Schicht nach Umschalten des Elektrodenpotentials von +0,312 V auf +0,25 V. Entsprechend den neuen elektrochemischen Bedingungen beginnt die Ausbildung der CuO-Schicht an den freigelegten Metalloberflächen abgeplatzter Schichten. Der unter reinen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Bedingungen angelaufene Spannungskorrosionsriß ist vornehmlich transkristallin und weist längs der Rißflanken ausgeprägte Korrosionsanfressungen auf (Abb. 54 a), die sich wohl auf eine geringe Schutzwirkung der Hydroxide innerhalb der Risse zurückführen lassen. Nach rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ist der Riß nach Umpolarisation von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - auf CuO-Bedingungen vollgestopft mit kristallinen Korrosionsprodukten (Abb. 54 d). Und dieses Verstopfen der Risse mag wohl auch als Ursache dafür anzusehen sein, daß nach Umpolarisation auf +0,25 V dieser vorhandene Riß sich nicht weiter ausbreitete und statt dessen am Probenrand mehrere neue rein interkristalline Risse, entsprechend den neuen Oberflächenbedingungen, angelaufen sind (Abb. 54 b). Wie die beiden angeführten Beispiele gezeigt haben, komplizieren Wechselpolarisationsversuche erheblich das Spannungsrißkorrosionsverhalten der CuZn-Legierung, führen zu weniger eindeutigen Ergebnissen und zu keinen zusätzlichen neuen Erkenntnissen.

2.2.10 RISSAUSBREITUNGSGESCHWINDIGKEIT

Das Wachstum von Spannungskorrosionsrissen läßt sich an dünnen Flachzugproben durch die an der Probenseite austretende Rißfront mit Hilfe eines Spezialmikroskops während des SPRK-Experiments direkt beobachten. Beim System Cu70Zn30/ammoniakalische Lösung ist dabei festzustellen, daß der Rißspitze stets eine Zone plastischer Verformung

mit sichtbaren Gleitlinien in der Oberflächenschicht vorseilt. Das Rißwachstum selbst erfolgt nach mikroskopischer Beobachtung stets diskontinuierlich, wobei das Ausmaß der Diskontinuität vom Kaltwalzgrad und der Art der oxidischen Deckschicht abhängt. Bei rein interkristallinem Rißfortschritt bleibt der Riß häufig an Kornecken, d.h. nach Erreichen einer neuen Korngrenze zunächst stehen, insbesondere dann, wenn bei ungünstiger Lage der Korngrenze zur Zugspannungsrichtung sich der Riß verzweigt und längs zweier Korngrenzen voranschreitet. Bei Änderung des Rißpfades von interkristallin zu transkristallin werden die längsten zeitlichen Unterbrechungen des Rißwachstums festgestellt, was sich insofern verstehen läßt, als der Riß hier nach geeigneten Wegen, beispielsweise längs Stellen hoher Versetzungskonzentrationen sucht, ehe er am günstigsten Pfad voranschreitet. Das plötzliche äußerst schnelle Voranschreiten eines solchen Risses läßt allerdings bezweifeln, ob man bei lichtmikroskopischer Betrachtung mit einem Mikroskop, dessen Auflösungsvermögen ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, überhaupt die wahre Rißspitze erfaßt, oder vielmehr nur das mikroskopisch auflösbare Aufweiten eines Risses wahrnimmt, das mit einer höheren Geschwindigkeit erfolgen kann. Da das eigentliche Rißwachstum und die Rißaufweitung nicht notwendigerweise als synchrone Vorgänge ablaufen, ist es zumindest fraglich, inwieweit man mit der mikroskopischen Beobachtungsmethode wahre Rißausbreitungsgeschwindigkeiten bestimmen kann.

Auch durch Registrieren der Längenänderung der Probe mit einem induktiven Wegaufnehmer hoher Empfindlichkeit ($1,68\text{ }\mu\text{m} \hat{=} 1\text{ mV}$) ist es möglich, den Rißfortschritt indirekt zu verfolgen. Wächst der Riß um eine Strecke Δa , so wird die Probe durch Rißaufweitung teils elastisch, teils plastisch um die Strecke Δl länger. Da das eigentliche Rißwachstum und die Probenlängung aber sicherlich nicht streng synchron ablaufen, ist eine exakte Korrelation zwischen Δa und Δl wiederum nicht möglich. Da sich beim vorliegenden Korro-

sionssystem jegliche mikroskopisch beobachtbaren Rißfortschritte auch durch eine deutliche Längenänderung der Probe äußerten, wird die Vermutung gestützt, daß bei beiden Meßverfahren lediglich das Aufweiten fortgeschrittener Spannungskorrosionsrisse erfaßt wird, wobei es bei längeren Prüfzeiten wesentlich einfacher ist, den Rißfortschritt durch Registrieren der Längenänderung der Probe indirekt zu beobachten. Abb. 55 zeigt hierzu als Beispiel die stark diskontinuierliche Längenänderung im SpRK-Experiment von 50% kaltgewalztem Cu70Zn30 im Potentialbereich der Cu₂O- und CuO-Bildung. Trotz oben angeführter Problematik zwischen Rißfortschritt und Rißaufweitung, lassen sich die langen Ruhepausen im Rißwachstum, wie sie sich einerseits aus dem Zeitverlauf der Probenlängung und andererseits aus direkter mikroskopischer Beobachtung ergeben, nur mit einem stark diskontinuierlichen Rißfortschritt verstehen. Ein derartiges Verhalten ließe sich mit einem Deckschichten-Aufreiß-Mechanismus erklären, bei dem die Repassivierung bis zur Rißspitze nacheilt und der Rißfortschritt durch Abgleitvorgänge immer wieder erneut in Gang gesetzt werden muß. Auf der freigelegten Gleitstufe kann, falls die plastische Verformung des Metalls eine Gleitstufe erzeugt deren Höhe die Dicke der Oxidschicht übersteigt, aktive Metallauflösung einsetzen bis die Repassivierung die aktive Stelle wieder schließt. Erneute Abgleitvorgänge starten den Vorgang erneut und so fort. Es handelt sich hierbei um ein Modell der diskontinuierlichen Rißausbreitung, jedoch kann unter bestimmten Bedingungen grundsätzlich mit so hoher Wiederholung der Gleitschritte gerechnet werden, daß der Vorgang quasikontinuierlich abläuft, wie das im oben angeführten Beispiel einer CuO-behafteten CuZn-Probe bei weit fortgeschrittener Rißlänge und somit hoher Zugbeanspruchung im Restquerschnitt der Fall zu sein scheint (Abb. 55). Ob das beobachtete diskontinuierliche Rißwachstum in der Cu70Zn30-Legierung tatsächlich durch ein derartiges Modell beschrieben werden kann, bleibt zunächst dahingestellt, jedenfalls

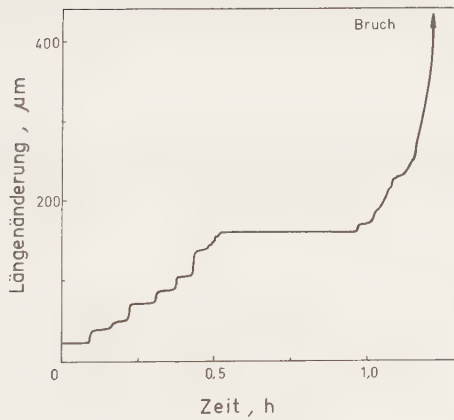
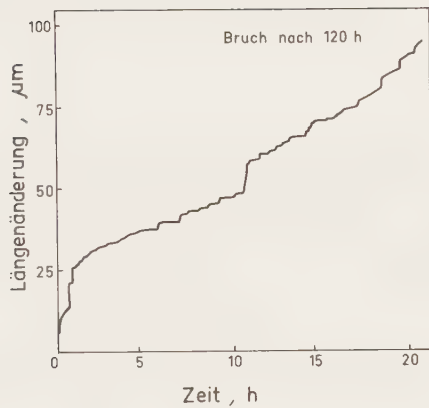


Abb. 55:

Beobachtung des Rißfortschritts in 50% kaltgewalztem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ durch Längenänderung der Probe
a. Probe mit Cu_2O -Oberflächenschicht, pH 8,8, +0,13 V
b. Probe mit CuO -Oberflächenschicht, pH 8,9, +0,25 V

ist im metallographischen Querschliff spannungskorrodierter Proben sowohl im Fall der Cu_2O - als auch der CuO -Bildung eine vollständige Oxidbedeckung der Rißspitze nachzuweisen (Abb. 56 und 37 a).



Abb. 56:

Nachweis der Repassivierung der Rißflanken einschließlich der Rißspitze durch Cu_2O im metallographischen Schliff einer spannungskorrodierten Probe

Aufgrund der starken Diskontinuität und der Unsicherheit bezüglich wahren Rißfortschritt und Rißaufweitung bei der mikroskopischen Beobachtung des Rißwachstums wurde vorgezogen, mittlere Rißausbreitungsgeschwindigkeiten zu bestimmen, deren Werte aber dennoch exakter sind als die üblicherweise aus Standzeitmessungen erhaltenen, zumal die Inkubationszeit, die je nach den Versuchsbedingungen um mehrere Stunden differieren kann, in der Auswertung unberücksichtigt bleibt. Eine Serie von Messungen über das Wachstum von Spannungskorrosionsrissen im Cu70Zn30 -Werkstoff in ammoniakalischer Lösung der pH-Werte 6,9 und 9 hat erge-

ben, daß die Rißausbreitungsgeschwindigkeit durch ein. sehr komplexes Zusammenwirken des vorausgehenden Umformungsgrades im Kaltwalzprozeß der Legierung, der mechanischen Zugbeanspruchungshöhe im SpRK-Experiment und darüber hinaus in entscheidendem Maße durch die Art der jeweils vorhandenen oxidischen Oberflächenschicht bestimmt wird. Eine Übersicht über den gemessenen Einfluß des Kaltwalzgrades und der Kupferoxidschichten auf die mittlere Rißfortschrittsgeschwindigkeit ist in Tabelle 1 für eine Zugbeanspruchungshöhe von jeweils $0,4 \sigma_B$ zusammengestellt.

Tab. 1:

Einfluß des Kaltwalzgrades der Legierung und der Oxidart auf die mittlere Rißfortschrittsgeschwindigkeit

Cu70Zn30	mittlere Rißgeschwindigkeit in mm·sec ⁻¹			
	CuO		Cu ₂ O	
	pH 6,9	pH 9	pH 6,9	pH 9
$\sigma = 0,4 \cdot \sigma_B$				
rekristallisiert	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
10% kaltgewalzt	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
50% kaltgewalzt	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Die höchsten Werte mittlerer Rißfortschrittsgeschwindigkeit werden in rekristallisiertem Cu70Zn30 im Potentialbereich der CuO-Bildung neutraler Lösungen gemessen und betragen bis zu ca. 10^{-3} mm/sec. Vergleichbar hohe Werte wurden von anderen Autoren in neutraler Lösung unter "tarnishing" Bedingungen ermittelt (24, 27). Mit zunehmendem Kaltwalzgrad der Legierung wird unter Beibehaltung der übrigen Prüfbedingungen, insbesondere aber unter Einhaltung der elektrochemischen Bedingungen für eine CuO-Schichtbildung, die mittlere Rißgeschwindigkeit erkennbar erniedrigt. In schwach alkalischer Lösung unterscheiden sich die entsprechenden Werte

nur geringfügig, jedoch sind eindeutige Tendenzen für eine jeweils etwas langsamere Rißgeschwindigkeit zu erkennen. Unter elektrochemischen Bedingungen einer Cu_2O -Bildung ist die Rißgeschwindigkeit unter allen geprüften Werkstoffzuständen stets wesentlich niedriger als unter CuO -Bedingungen, was sich schon in einer deutlichen Geschwindigkeitsverminderung an rekristallisiertem CuZn bemerkbar macht. Der Einfluß des vorausgehenden Kaltwalzgrades wirkt sich jedoch unter Cu_2O -Bedingungen wesentlich stärker aus als unter CuO -Bedingungen und führt im stark kaltgewalzten Material zu einem Unterschied der Rißgeschwindigkeit bis zu zwei Zehnerpotenzen.

Der starke Einfluß, den die oxidische Deckschicht auf das Spannungskorrosionsverhalten und insbesondere auch auf die Rißausbreitungsgeschwindigkeit der $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -Legierung in ammoniakalischer Lösung ausübt, gibt berechtigte Hinweise auf einen elektrochemischen Auflösungsmechanismus. Es kann ein Aktiv/Passiv-Element angenommen werden, bei dem die Probenoberfläche einschließlich der Rißflanken durch das jeweils vorliegende Oxid geschützt wird und die anodische Metallauflösung auf die durch Gleitvorgänge immer wieder erneut aktivierte Rißspitze beschränkt bleibt. Da nach Schabversuchen (vgl. S. 41) die Stromdichte an frisch erzeugten aktiven Probenoberflächen im Cu_2O -Bildungsbereich je nach pH-Wert der Lösung das 125- bis 200-fache und im CuO -Bereich das 200- bis 300-fache beträgt, lassen sich die unterschiedlichen Rißfortschrittgeschwindigkeiten auf eine unterschiedlich hohe Metallauflösungsgeschwindigkeit im aktiven Rißgrund zurückführen. Der stärkere Einfluß des Verformungsgra-

des des Metalls auf die Erniedrigung der mittleren Rißfortschrittgeschwindigkeit im Potentialbereich der Cu_2O -Bildung steht in Einklang mit der stärkeren Begünstigung der transkristallinen Rißausbreitung, die nach den experimentellen Befunden stets langsamer erfolgt, darüber hinaus zu einer stärkeren Rißverzweigung führt und damit die mittlere Geschwindigkeit, mit der die Rißfront voranschreitet, zusätzlich erniedrigt.

2.2.11 EINFLUSS DER OXIDSCHICHTEN BEI PLASTISCHER VERFORMUNG VON $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ AUF DIE RISSENTSTEHUNG

Bei der plastischen Verformung der grobgleitenden $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ Legierung konzentriert sich die Versetzungsbewegung auf wenige aktive Gleitebenen. An der Metalloberfläche treten als Ergebnis der Verformung ausgeprägte Gleitstufen auf, die bei lichtmikroskopischer Auflösung als diskrete Gleitlinien erscheinen. Bei der Verformung einer deckschichtbehafteten grobgleitenden Legierung kann die Oberflächenschicht am Orte der sich ausbildenden Gleitstufe beschädigt werden und bei einer Stufenhöhe, die die Dicke des Oxids übersteigt, zu einer aktiven Metallauflösung an der freigelegten Metallfläche führen und damit eine eventuelle Rißentstehung bewirken (Abb. 57).

Bei dieser Betrachtungsweise ist allerdings zu berücksichtigen, daß sich an metallischen Oberflächen ablaufende Abgleitvorgänge nicht uneingeschränkt auf oxidbedeckte Probenoberflächen übertragen lassen, da Oxidschichten mögliche Hindernisse für die Versetzungsbewegung darstellen können. So wird in einem Übersichtsaufsatz von Engell (73) über den Einfluß der Oberflächenfilme auf die SprK dargelegt, daß eine mögliche Behinderung des Eintritts von Versetzungen in die oxidische Deckschicht insbesondere dann zu erwarten ist, wenn das Oxid als nichtmetallische anor-

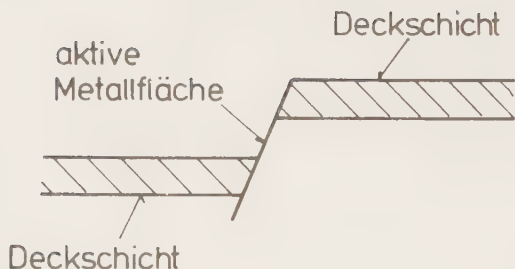


Abb. 57:

Beschädigte Deckschicht an einer Gleitstufe, schematisch

ganische Schicht, wie in den meisten Fällen, eine andere Gitterstruktur aufweist als das Grundmetall und die Grenzfläche zwischen Metall und Oxid nicht vollständig kohärent ist. Unter diesen Umständen sollten Versetzungen, die während der plastischen Verformung des Metalls auf die Oberfläche zulaufen, an der Grenzfläche Metall/Oxid aufgestaut werden bis die entstehende Spannungskonzentration ausreicht, um die Oberflächenschicht zum Aufreißen oder Abplatzen zu bringen. Auch bei der Heißgaskorrosion kann nach Ilschner et al (74) das Kriechen eines Werkstoffs, als Folge einer mechanischen Beanspruchung bei höheren Temperaturen, sowohl ein Abplatzen als auch Aufreißen von oxidischen Deckschichten bewirken. Dabei können Gleitvorgänge im Korn zu einer Hohlraumbildung an der Grenze Metall/Deckschicht führen. Die Folge ist eine Verminderung der Haftfestigkeit der Deckschicht mit einer verstärkten Neigung zum Abplatzen. Möglicherweise werden dadurch aber auch Schwachstellen für das Aufreißen der Schicht geschaffen. Andererseits können, wie von Latanison und Staehle (75) am Beispiel $\text{Ni}/1\text{N H}_2\text{SO}_4$ an-

genommen, die diskreten Gleitlinien unterhalb der Oxidschicht zur Feingleitung aufspalten und damit nicht mehr die zum Aufbrechen der Oxidschicht notwendige Stufenhöhe erreichen. Insgesamt wurde dem Einfluß der Oxidschichten auf das Verformungsverhalten metallischer Werkstoffe in ihren Oberflächenbereichen bislang viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt und es liegen daher unzureichend gesicherte experimentelle Kenntnisse vor.

Bei der plastischen Verformung von CuO-behaftetem Cu₇₀Zn₃₀ treten, wie die lichtmikroskopische Aufnahme einer bei pH 6,9 spannungskorrodierten rekristallisierten Probe veranschaulicht, ausgeprägte Gleitstufen in der oxidischen Deckschicht auf (Abb. 58). Die vornehmliche Ausbildung paralleler diskreter Gleitlinien zeigt, daß bei der aufgeprägten Zugbelastung von $0,3 \sigma_B$ anscheinend nur wenige Gleitsysteme betätigt werden bzw. es nur einzelnen Gleitsystemen gelingt, die oxidische Deckschicht zu durchbrechen. Nach rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen einer wiederum in neutraler Lösung spannungskorrodierten Probe zu urteilen, läuft die Versetzungsbewegung anscheinend weitgehend unbehindert durch die CuO-Oberflächenschicht und führt selbst bei Betätigung mehrerer Gleitsysteme zu gut ausgeprägten Gleitlinien und scharfen Schnittpunkten sich kreuzender Gleitebenen (Abb. 59 a). Ein stärker vergrößerter Bildausschnitt veranschaulicht, daß die in den Gleitbändern aufgereihten Versetzungen zu weitgehend getrennten Einzelstörungen der Oxidschicht führen und in ihrer Erscheinungsform gewisse Analogien zu den bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen erhaltenen Interferenzkontrasten der einzelnen Versetzungen an plastisch verformten Metallfolien aufweisen (76) (Abb. 59 b). Der rechte Winkel zwischen den sich kreuzenden Gleitebenen (Abb. 59 a) wird bei der benutzten Cu₇₀Zn₃₀-Legierung häufig, jedoch nicht ausschließlich, beobachtet. Untersuchungen zur Orientierungsbestimmung stehen noch aus. Da jedoch nach Scully (77) an der gleichen



Abb. 58:

Verformungszonen um einen Spannungskorrosionsriß mit
Gleitstufen in der CuO-Oberflächenschicht, ungeätzt,
10% kaltgewalztes Cu70Zn30, pH 6,9, +0,27 V, 0,3 σ_B

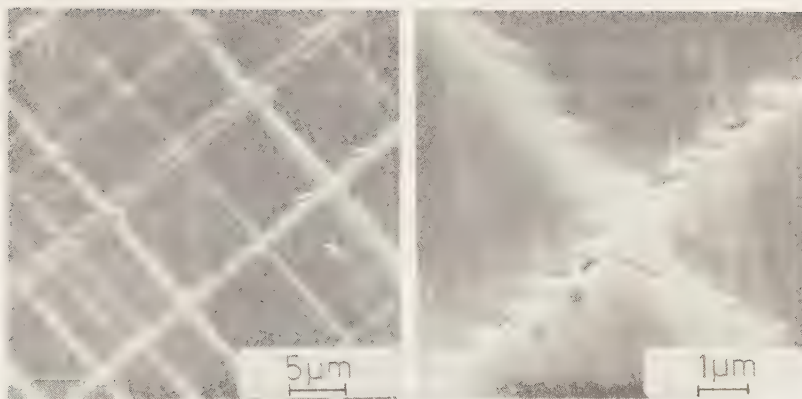


Abb. 59 a:

Gleitlinien in der CuO-Schicht einer bei pH 6,9 spannungskorrodierten rekristallisierten Cu70Zn30-Probe

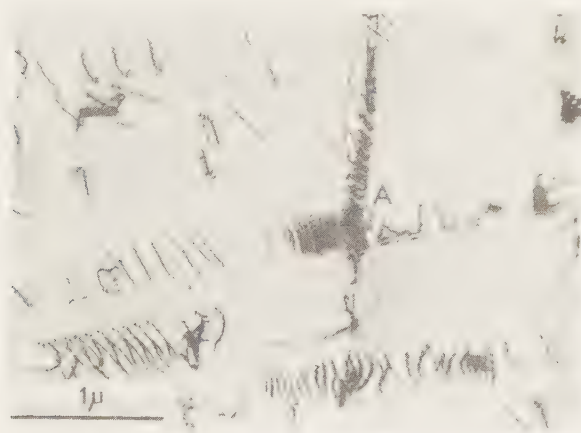


Abb. 59 b:

Elektronenmikroskopische Aufnahme der Versetzungsanordnung in zwei sich schneidenden Gleitbändern von plastisch verformtem Cu7030, nach Segall (76)

Legierung in einer "nicht-deckschichtbildenden?" 15 N NH_3 -Lösung transkristalline SprK-Brüche auftreten, deren Bruchflächen zwischen den Ebenen AB, BC und CA jeweils rechte Winkel aufweisen und damit auf $\{100\}$ Ebenen geschlossen werden kann, dürfte es sich bei den rechtwinklig schneidenden Gleitbändern in der CuO-Schicht des vorliegenden Systems möglicherweise ebenfalls um $\{100\}$ -Ebenen handeln, was allerdings aus nur einem Gleitebenenpaar nicht notwendigerweise geschlossen werden kann.

Die beobachtete weitgehende Übertragbarkeit des Verformungsverhaltens der CuZn-Legierung auf deren oxidische Oberflächenschicht ist insofern bemerkenswert, als es sich um mehrere μm dicke, nichtmetallische Oberflächenschichten handelt. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten ist wahrscheinlich das epitaktische Aufwachsen der Schicht auf dem Messingsubstrat anzusehen. Auch in schwach alkalischer Lösung entstehende CuO-Schichten, die eine Dicke bis zu 20 μm und mehr erreichen können, weisen nach der plastischen Verformung des Metalls ausgeprägte Gleitstufen auf (Abb. 60). Die wesentlich höhere Deckschichtendicke scheint jedoch ihr Verformungsvermögen einzuschränken, da bei der Zugbeanspruchung von rekristallisiertem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$, und nur bei diesem Werkstoffzustand, aufgrund der starken Dehnungsvorgänge des duktilen Metalls, ein vereinzelter Abplatzen der massiven CuO-Schicht zu beobachten ist (Abb. 60 b). Das Wiederausheilen der Schicht in abgeplatzten Primärschichtbereichen mit eventuellen erneuten Abgleitvorgängen in der Sekundärschicht, ohne jeglichen erkennbaren lokalen Korrosionsangriff (Abb. 60 b), läßt vermuten, daß derartige Stellen wohl kaum als Initialvorgang für die SprK in Frage kommen. Entscheidend im Hinblick auf das Unterbleiben einer transkristallinen Rißentstehung unter CuO-Bedingungen scheint der Befund, daß trotz möglicher Versetzungsbewegung durch die Oxidschicht und der damit verbundenen hohen



Abb. 60:

Gleitlinien in der CuO-Schicht einer bei pH 9 spannungs-korrodierten rekristallisierten Cu70Zn30-Probe (a) und einzelntes Abplatzen des Oxids mit Wiederausheilung der Schicht an freigelegten Metallflächen und erneuten Abgleitvorgängen in der Sekundärschicht (b)

Gleitstufenhöhe, diese die Dicke der massiven CuO-Schicht nicht übersteigen kann und damit in Gleitstufenbereichen nicht unmittelbar blankes Metall freigelegt wird (Abb. 61). Aus der Schärfe der auftretenden Abgleitvorgänge in der CuO-Schicht gibt es keinerlei Anzeichen, daß während der mehrstündigen SPRK-Prüfung ein merklicher Korrosionsangriff in Gleitstufenbereichen stattgefunden hat, was entweder darauf zurückzuführen ist, daß derartige Gleitstufen überhaupt keine lokalen Korrosionsangriffe auslösen können oder aber sehr schnell wieder ausheilen und damit für die Rißentstehung unwirksam werden. Die hin und wieder zu beobachtenden oxidischen Produkte am Grund von Deckschicht-rissen (Abb. 61 a) sprechen für die letztere Annahme, allerdings ist nicht völlig auszuschließen, daß es sich hierbei auch um eventuelle präparationsbedingte Produkte handeln könnte.

Anders scheinen dagegen die Verhältnisse an Korngrenzen zu liegen. Wie der metallographische Querschliff durch die Randzone einer spannungskorrodierten Probe veranschaulicht, kann trotz der niedrigen Versuchstemperatur von 25 °C an rekristallisiertem Cu₇₀Zn₃₀ eine Art Korngrenzengleiten auftreten (Abb. 62). Durch derartige Gleitvorgänge können Stufenhöhen in der Größenordnung der Schichtdicke erreicht werden (Abb. 62 a), die einen lokalen Korrosionsangriff in Korngrenzenbereichen ermöglichen (Abb. 62 b) und schließlich zur Ausbildung eines wachstumsfähigen Rißkeimes führen können. Als weiterer maßgeblicher Faktor für die bevorzugte Rißentstehung in derartigen Bereichen kann das schlechtere Wiederausheilen der schützenden CuO-Schicht an Korngrenzen, an denen Deckschichten unterschiedlicher Orientierung aneinandergrenzen, die von vorneherein starke Störungen in diesen Zonen aufweisen, hinzukommen. Ein direkter Nachweis über das Repassivierungsverhalten der Korngrenzen fehlt. Die hin und wieder im metallographischen

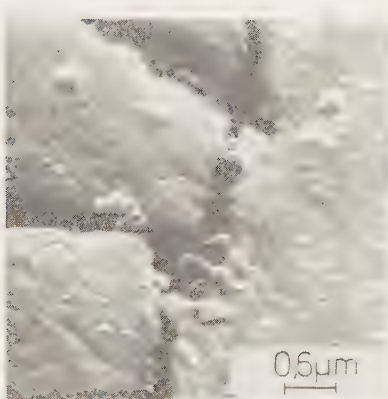


Abb. 61:

Querschliff mit Gleitstufen in der CuO-Schicht einer spannungskorrodierten rekristallisierten Cu70Zn30-Probe, pH 9, +0,25 V

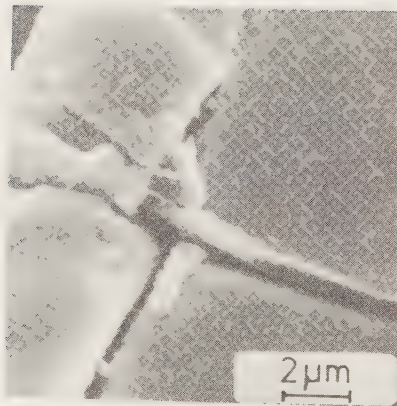
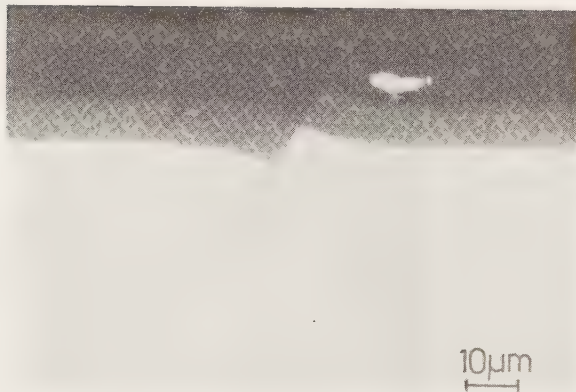


Abb. 62:

Einfluß der plastischen Verformung von Cu₇₀Zn₃₀ auf
die CuO-Schicht in Korngrenzenbereichen

Querschliff nachweisbaren nutenförmigen Einbuchtungen der CuO-Schicht im Korngrenzenbereich der Probenoberfläche, geben allerdings gewisse Hinweise, daß die Schichtbildung hier verzögert abläuft.

Auch an 10% kaltgewalztem Cu70Zn30 sind weitgehend analoge Einflüsse des Verformungsverhaltens des Werkstoffs auf die CuO-Schicht zu beobachten, jedoch wird bei diesem Werkstoffzustand, auch bei den in schwach alkalischer Lösung entstehenden massiven CuO-Schichten, kein Abplatzen der Oberflächenfilme mehr beobachtet. Selbst bei Betätigung mehrerer Gleitsysteme entstehen mikroskopisch scharfe Schnittpunkte sich kreuzender Gleitebenen ohne erkennbaren lokalen Korrosionsangriff (Abb. 63 a), was sich wiederum durch eine zwar hohe, aber im Vergleich zur Oxiddicke zu niedrige Gleitstufenhöhe erklären läßt. Durch teilweises mechanisches Entfernen der Oxidschicht läßt sich eindeutig nachweisen, daß im Grundmetall das gleiche, und kein weiteres, Gleitsystem betätigt wurde (Abb. 63 b). Aufgrund dieses Befundes muß angenommen werden, daß die Versetzungsbewegung an der Grenzfläche Cu70Zn30/CuO nicht entscheidend behindert wird und sich das Verformungsverhalten des Metalls weitgehend auf die oxidische Deckschicht übertragen läßt. Das Unterbleiben einer transkristallinen Reißentstehung unter CuO-Oberflächenbedingungen ist allein auf die Deckschichtdicke, die die Gleitstufenhöhe um ein Mehrfaches übersteigt, zurückzuführen.

Der Versetzungsaufstau an Korn- und Zwillingsgrenzen scheint dagegen unter diesen Oberflächenschichtbedingungen sowohl für die Entstehung als auch das Wachstum von interkristallinen Spannungskorrosionsrissen von Bedeutung zu sein. Abb. 64 zeigt hierzu als charakteristisches Beispiel in einem metallographischen Schliff einerseits den bevorzugten Korrosionsangriff an Versetzungsaufstauungen vor zwei Zwillingsgrenzen und darüber hinaus eine merkliche Zunahme des korrosiven Angriffs längs der Zwillingsgrenzen in Richtung der-

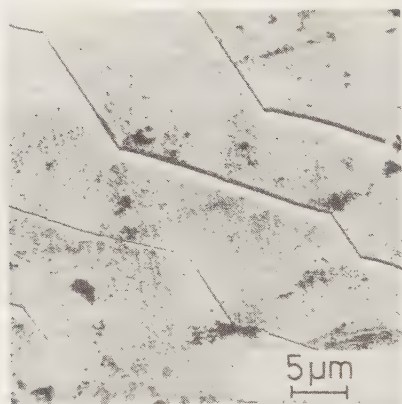


Abb. 63 a:

Gleitstufen in der CuO-Schicht einer in schwach alkalischer Lösung spannungskorrodierten 10% kaltgewalzten Cu70Zn30-Probe

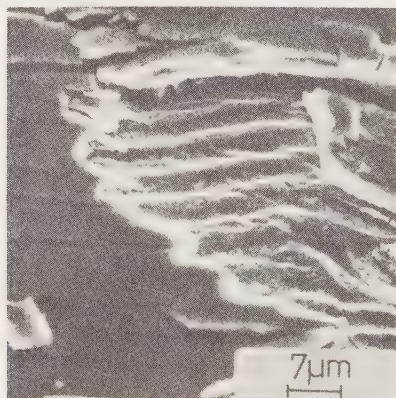


Abb. 63 b:

Nachweis der Übereinstimmung der betätigten Gleitsysteme im Grundmetall und der CuO-Schicht durch teilweises mechanisches Entfernen der Schicht

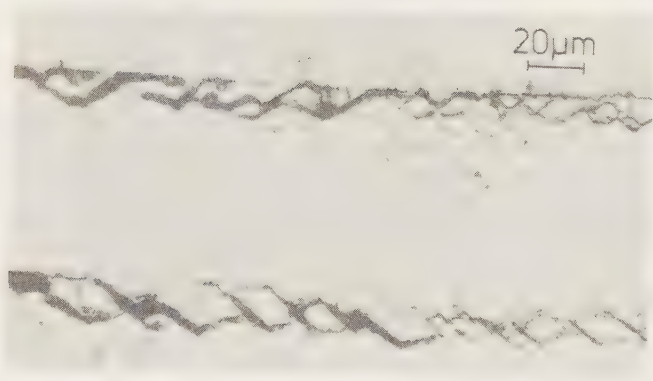


Abb. 64:

"Entstehungsphase" des Rißfortschritts durch bevorzugten korrosiven Angriff an Versetzungsaufstaus vor einer Zwillingsgrenze bei Betätigung mehrerer Gleitsysteme. pH 6,9, +0,27 V, 150 MN·m⁻²

jenigen Korngrenze, an der gerade ein Spannungskorrosionsriß seinen Pfad von einer Korngrenze in Richtung Zwillingsgrenze ändert. Dieser mikrophotographische Befund veranschaulicht sehr eindrucksvoll den Rißfortschritt in seiner "Entstehungsphase". Unter der Einwirkung der mechanischen Zugbelastung hat zunächst ein Versetzungsaufstau auf mehreren aktiven sich kreuzenden Gleitebenen vor der Zwillingsgrenze stattgefunden. Die Versetzungsaufstaus bewirken einen bevorzugten Korrosionsangriff längs dieser Zonen hoher Versetzungsdichten und rufen an den Schnittpunkten sich kreuzender Gleitebenen, an denen die Versetzungsdichte noch weiter erhöht ist, den stärksten Angriff hervor. An diesen Knotenpunkten scheint jeweils ein Richtungswechsel des Korrosionspfades in diejenige Richtung zu erfolgen, in der die Versetzungsdichte am höchsten ist und damit den bevorzugten Angriff begünstigt. Durch diese charakteristischen Korrosionserscheinungen wird der Weg für einen Rißfort-

schritt längs einer Zwillingsgrenze vorbereitet. Für den eigentlichen Rißfortschritt scheint es nach diesem experimentellen Befund, zumindest bei Betätigung zweier sich kreuzender Gleitsysteme, nicht einmal erforderlich zu werden, unkorrodierte Metallstege zwischen den korrodierten Zonen durch die einwirkende Zugspannung zu durchbrechen, da prinzipiell durchgehende korrodierte Zick-Zack-Bahnen längs sich schneidender Gleitebenen existieren. Unter den vorliegenden Bedingungen gibt es sogar zwei vorbereitete Rißpfade und es sollte daher nicht völlig auszuschließen sein, daß zumindest phasenweise und im Stadium vor der Rißaufweitung, ein Spannungskorrosionsriß in Form eines "Doppelrysses" mit dazwischen stehenbleibenden Metallstegen voranschreiten kann. Derartige Metallstege zwischen feinen Haarrissen, die sich häufig beobachten ließen und zunächst als möglicher metallographischer Präparationsfehler angesehen wurden, lassen sich jedoch aufgrund des obigen Befundes nicht ausschließen, zumal derartige Stege nur im Rißspitzenbereich vor dem Stadium der Rißaufweitung vorzufinden sind (Abb. 65 a). Bei der bevorzugten Korrosion längs Zonen hoher Versetzungsdichten bleibt der Korrosionspfad, wie im charakteristischen Beispiel der Abb. 64 dargestellt, vorzugsweise auf äußerst schmale, scharf begrenzte Bereiche beschränkt. In selteneren Fällen können aber auch die Metallzonen zwischen sich kreuzenden Gleitebenen vollständig durchkorrodieren, was nach dem vorliegenden Beispiel der Abb. 65 b zu urteilen, vom Abstand und dem Neigungswinkel der sich kreuzenden Gleitebenen abzuhängen scheint. Nach diesen experimentellen Befunden über einen möglichen wahren Rißfortschritt in der Cu70Zn30-Legierung, wird um so verständlicher, daß man durch Längenänderungen der Probe bzw. direktes mikroskopisches Beobachten des Rißwachstums lediglich die Rißaufweitung und nicht das wahre Rißwachstum erfassen kann.



Abb. 65 a:

Metallstege zwischen Korrosionspfaden eines unaufgeweiteten Spannungskorrosionsrisses



Abb. 65 b:

Vollständig durchkorrodierte Bereiche zwischen den sich kreuzenden Gleitebenen

An 50% kaltgewalztem Cu70Zn30 wird durch die hohe Kaltverfestigung des Materials die Zone plastischer Verformung um den Spannungskorrosionsriß auf deutlich schmalere Bereiche beschränkt (Abb. 66). Entsprechend dem hohen Vorverformungsgrad wird die im SpRK-Experiment erforderliche Zugspannung zur Auslösung plastischer Verformungsvorgänge erhöht. Durch die hohe Versetzungsdichte in diesem Werkstoffzustand nimmt die Zahl der Gleitlinien zu, es bilden sich Gleitlinienscharen, die sich schneiden und unter Umständen auch gekrümmt sein können. Die Gleitlinienscharen sind beim lichtmikroskopischen Auflösungsvermögen von ca. 2 µm in Form von Schräglichtschatten gerade eben noch nachweisbar (Abb. 66). Bezüglich der Rißentstehung und Rißausbreitung, die unter CuO-Oberflächenbedingungen wiederum vorwiegend interkristallin bzw. längs Zwillingsgrenzen erfolgt, scheint der gleiche Mechanismus wie bei weniger stark kaltgewalztem Material wirksam zu werden, was bei der hohen Gleitbanddichte jedoch lichtmikroskopisch weniger gut darstellbar ist. Aus der rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahme einer bei pH 9 spannungskorrodierten 50% kaltgewalzten Cu70Zn30-Probe gibt es jedoch durch die zickzackförmigen Risse in der CuO-Schicht (Abb. 67 a) Anzeichen, daß die Rißausbreitung wiederum durch einen bevorzugten Angriff von Zonen hoher Versetzungsdichten längs sich kreuzender Gleitbänder an Korn- und Zwillingsgrenzen hervorgerufen werden kann. An Kornflächen ist, wie ein metallographischer Querschliff durch die CuO-Schicht veranschaulicht, bei zwar deutlich niedrigerer Gleitstufenhöhe im Vergleich zum rekristallisierten Material, aber hoher Gleitbanddichte mit einem mittleren Gleitbandabstand von häufig nur ca. 0,3 µm, mit keiner Schädigung der Schicht in Form von Aufreißvorgängen zu rechnen, was wiederum für die weitgehend unbehinderte Versetzungsbewegung durch das CuO spricht. Dieses Verformungsverhalten von CuO behaftetem, stark kaltgewalztem Cu70Zn30 ist gleichermaßen auch in neutraler ammoniakalischer Lösung zu beobachten (Abb. 68) und erklärt das unab-



Abb. 60:

Beschränkung der Verformungszonen in der CuO-Schicht
an 50% kaltgewalztem Cu₇₀Zn₃₀ auf schmalere Bereiche,
pH 6,9, +0,28 V, 250 MN·m⁻²

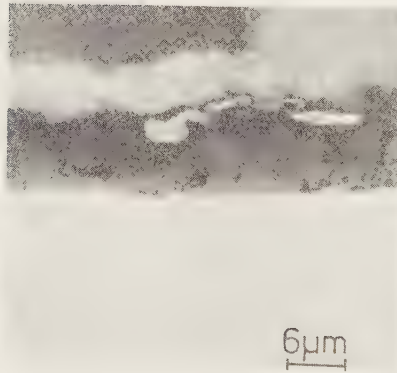
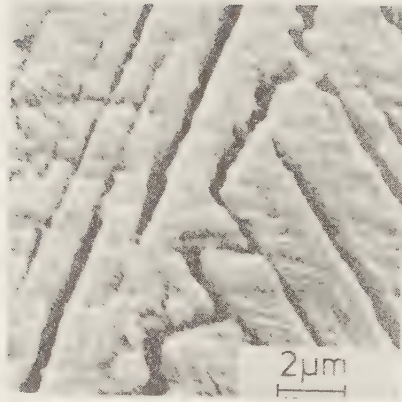


Abb. 67:

Oberflächenaufnahme (a) und Querschliff (b) einer CuO-Schicht mit Gleitlinien nach SpRK-Prüfung von 50% kaltgewalztem Cu70Zn30 in schwach alkalischer Lösung

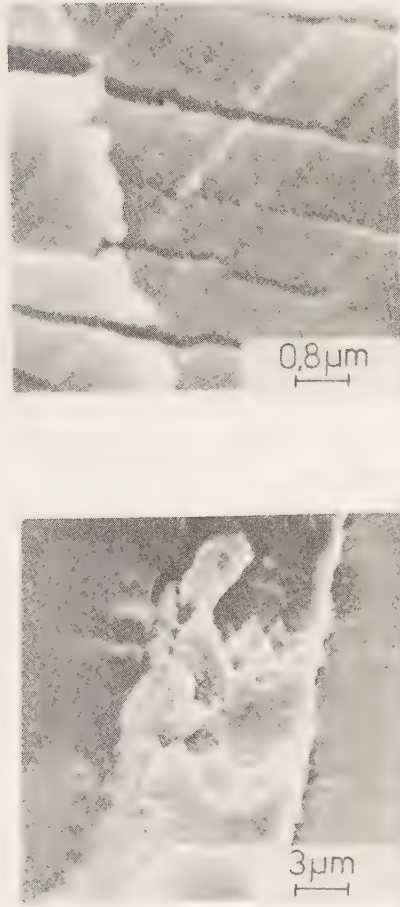


Abb. 68:

Oberflächenaufnahme (a) und Querschliff (b) einer CuO-Schicht mit Gleitlinien nach SprK-Prüfung von 50% kaltgewalztem Cu70Zn30 in neutraler Lösung

hängig vom pH-Wert des Elektrolyten weitgehende Unterbleiben transkristalliner SpRK-Erscheinungen unter CuO-Bedingungen selbst bei stark kaltgewalztem Material.

Sollte bei der prinzipiell möglichen transkristallinen Reißentstehung an Cu₇₀Zn₃₀ das Verhältnis der Gleitstufenhöhe zur Oxiddicke von entscheidender Bedeutung sein, so wäre bei den erheblich dünneren Cu₂O-Schichten, deren Dicke meistens geringer als 1 µm ist, von vorneherein mit einer Begünstigung transkristalliner SpRK-Erscheinungen zu rechnen. Tatsächlich wird ja auch im Potentialbereich der Cu₂O-Bildung, zumindest an vorverformtem Material, eine deutliche Zunahme transkristalliner SpRK-Vorgänge beobachtet. Allerdings lassen sich die an CuO-Schichten gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Verformung des Metalls auf das Verformungsverhalten der Oxidschicht nicht uneingeschränkt auf Cu₂O-Schichten übertragen. So treten in den plastischen Zonen vor der Reißspitze eines sich ausbreitenden Risses an Cu₂O-bedecktem Messing keine scharfen diskreten Gleitstufen im Oxid auf, wie das bei CuO der Fall ist. In Gleitbereichen ist vielmehr ein Aufplatzen und Abplatzen der Schicht zu beobachten, das bei der Verformung von rekristallisiertem Cu₇₀Zn₃₀ und dem damit verbundenen hohen Gleitbandabstand, weitgehend auf schmale deutlich voneinander getrennte Zonen längs der Gleitbänder beschränkt bleibt (Abb. 69 a). Eine eingehende Prüfung der Oberflächenrandzone im metallographischen Querschliff führt zum Befund, daß trotz der geringen Schichtdicke von nur 0,5 bis 0,6 µm die Gleitstufenhöhe stets niedriger ist als die Oxiddicke und, wie Abb. 69 b veranschaulicht, auch keine scharfen Gleitebenen in der Oberflächenschicht auftreten, was beides auf eine Behinderung der Versetzungsbe-
wegung im Oberflächenschichtbereich schließen läßt. Auch während des Reißfortschritts längs Korngrenzen ausgelöste Gleitvorgänge führen zu einem merklichen Abplatzen der Cu₂O-Oberflächenschicht in den Korngrenzenbereichen (Abb.

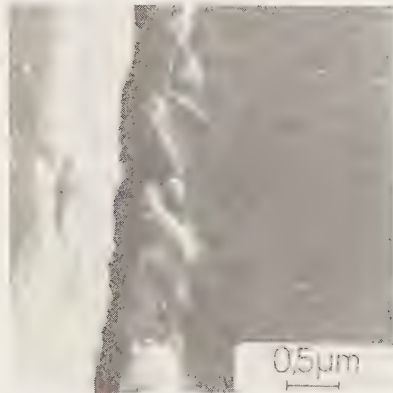
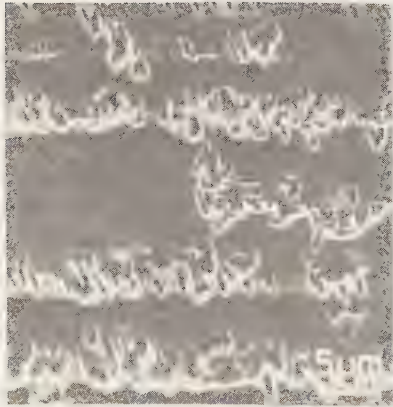


Abb. 69:

- a. Cu_2O -Schicht mit Deckschichtverletzungen in Gleitbereichen der Kristallfläche an rekristallisiertem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$, pH 6,9
- b. Querschliff durch die Probenrandzone mit charakteristischer unscharfer Gleitstufe im Oxid

70 a), jedoch werden die Abgleitvorgänge des Grundmetalls, wie man an der bis zu $1,5\text{ }\mu\text{m}$ großen Stufenhöhe erkennt, in derartigen Zonen anscheinend weniger stark behindert. Dieser Befund läßt sich möglicherweise auf die im Reißspitzenbereich interkristallin fortschreitender Risse noch weiter erniedrigte Cu_2O -Schichtdicke und deren geringeres Hindernis für Gleitvorgänge des Metalls zurückführen. Aus Abb. 70 b wird jedenfalls eine deutliche Dickenabnahme des Cu_2O längs der Reißflanken einer Korngrenzenkerbe in Richtung Reißspitze kenntlich.

An 10% kaltgewalztem Material treten massive Deckschichtverletzungen in Form von breiten Rissen bzw. abgeplatzten Oxidbereichen vorzugsweise an Knotenpunkten sich kreuzender Gleitbänder auf (Abb. 71 a, b) und können als mögliche Ursache für eine Reißentstehung an Kristallflächen angesehen werden. An Korngrenzen ist, unabhängig vom Kaltwalzgrad der Legierung, ohnedies mit Deckschichttrissen zu rechnen, die somit auch das Entstehen und Fortschreiten interkristalliner Risse unter Cu_2O -Bedingungen hervorrufen können (Abb. 71 c).

Die starke Begünstigung transkristalliner SPRK-Erscheinungen von Cu_2O -bedecktem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ mit zunehmendem Kaltwalzgrad der Legierung wird schon aus den Oberflächenzuständen unter derartigen Versuchsbedingungen deutlich. Durch die hohe Gleitbanddichte dieses Werkstoffzustandes entsteht eine stark zerklüftete Probenoberfläche mit unüberschaubaren Deckschichtschädigungen in Kornflächenbereichen (Abb. 72). Von Bedeutung für die weniger starke Begünstigung interkristalliner Reißentstehungsvorgänge ist der Befund, daß bei starkem Vorverformungsgrad des Metalls nicht mehr notwendigerweise auch Deckschichtschädigungen längs Korngrenzen auftreten (Abb. 72 b). Dieses Verhalten ist wohl darauf zurückzuführen, daß beim Kaltwalzprozeß so hohe Versetzungsdichten in der Legierung erzeugt werden, daß

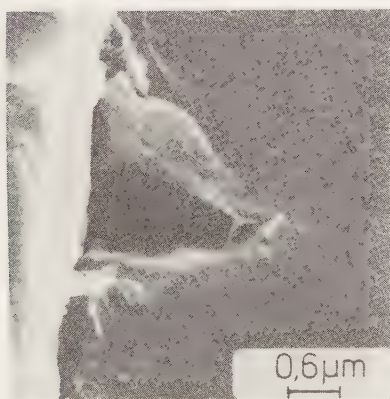


Abb. 70:

- a. Gleitstufen in rekristallisiertem Cu70Zn30 an einer Korngrenze mit abgeplatzten Cu₂O-Bereichen
- b. Querschliff durch eine Korngrenzenkerbe mit Cu₂O-be-deckten Rißflanken

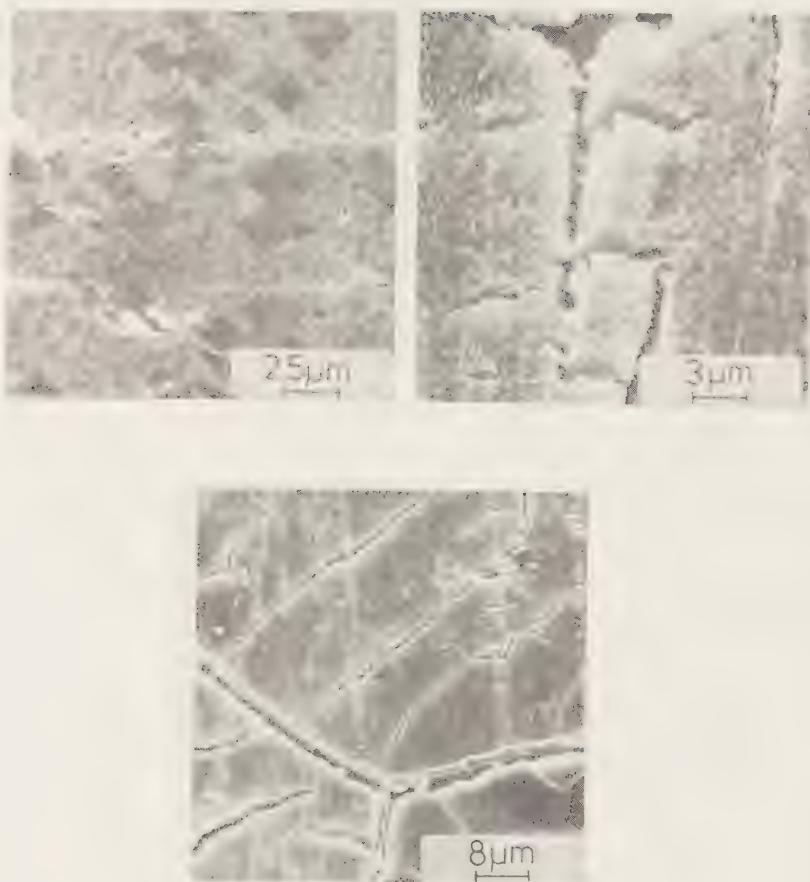


Abb. 71:

Aufplatzen und Abplatzen der Cu_2O -Schicht vorzugsweise an Knotenpunkten sich kreuzender Gleitbänder (a, b) und längs Korngrenzen (c) bei der SprK-Prüfung von 10% kaltgewalztem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$

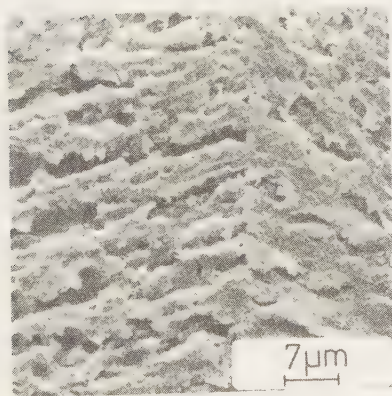


Abb. 72:

Oberflächenaufnahmen von Cu_2O -Schichten mit ausgeprägten Deckschichtverletzungen in Gleitbereichen nach SprK-Prüfung von 50% kaltgewalztem Cu70Zn30, pH 6,9, +0,16 V

sie sich bei der Verformung des Werkstoffs im SprK-Ver-
such in ihrer Bewegung gegenseitig behindern und nicht
mehr den für rekristallisiertes Material charakteristi-
schen Versetzungsaufstau an Korngrenzen hervorrufen.

Anhand von Querschliffen durch die Oberflächenrandzone span-
nungskorrodierter stark vorverformter Proben läßt sich eine
ausgeprägte Porenbildung an der Phasengrenze Metall/Oxid
beobachten (Abb. 73 a), was wiederum als Nachweis für die
starke Behinderung des Versetzungseintritts in die Oxid-
schicht zu werten ist. Die Folge davon ist eine Verminderung
der Haftfestigkeit der Deckschicht mit einer verstärkten
Neigung zum Abplatzen. Das vorzugsweise Abplatzen der
Schicht in Gleitbereichen des Grundmetalls ist offensicht-
lich (Abb. 73 c). Die hierbei entstehenden scharfen Gleit-
stufen im Messing können unter dem weiteren Einfluß der
mechanischen Zugbeanspruchung, durch die in diesen Bereichen
auftretende Spannungsüberhöhung, zur Auslösung wachstums-
fähiger transkristalliner Spannungskorrosionsrisse führen.
Gleitvorgänge durch die Cu_2O -Oberflächenschicht, die keines-
wegs unterbunden, wohl aber behindert werden, führen im Ge-
gensatz zu einer CuO -Schicht, stets zu stark zerklüfteten
Gleitstufen (Abb. 73 b) und häufig unregelmäßigen Schicht-
aufreißvorgängen. Die größere Dicke der Cu_2O -Schicht beim
stark kaltgewalzten Cu70Zn30 ist lediglich ein Zeiteffekt
und auf die erheblich längere SprK-Prüfdauer bei diesem
Werkstoffzustand zurückzuführen. Die starke Begünstigung
transkristalliner Rißkeime unter Cu_2O -Oberflächenbedingungen
mit zunehmendem Kaltwalzgrad des Werkstoffs ist, unabhängig
vom pH-Wert der Lösung, auf zunehmende Deckschichtschädi-
gungen in Kornflächenbereichen zurückzuführen.

Bei Potentialwerten, die am System Cu70Zn30 /ammoniakalische
Lösung sowohl Lochfraß- als auch SprK-Erscheinungen aus-
lösen können, was unmittelbar oberhalb des Lochfraßdurch-
bruchpotentials des vorliegenden Korrosionssystems der Fall

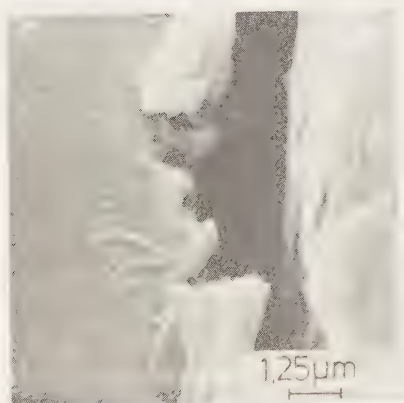
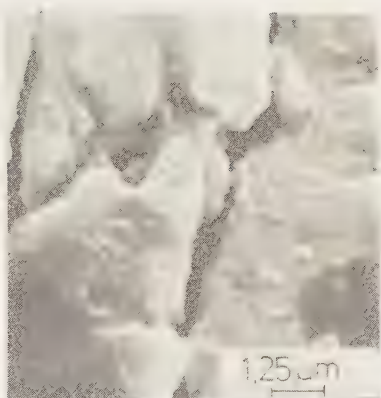


Abb. 73:

Querschliffe durch die Cu_2O -Schicht einer spannungskorrodieren 50% kaltgewalzten $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -Probe mit Poren an der Phasengrenze Metall/Oxid (a), zerklüfteter Gleitstufe im Oxid (b) und Gleitstufen im Grundmetall abgeplatzter Oxidstellen (c)

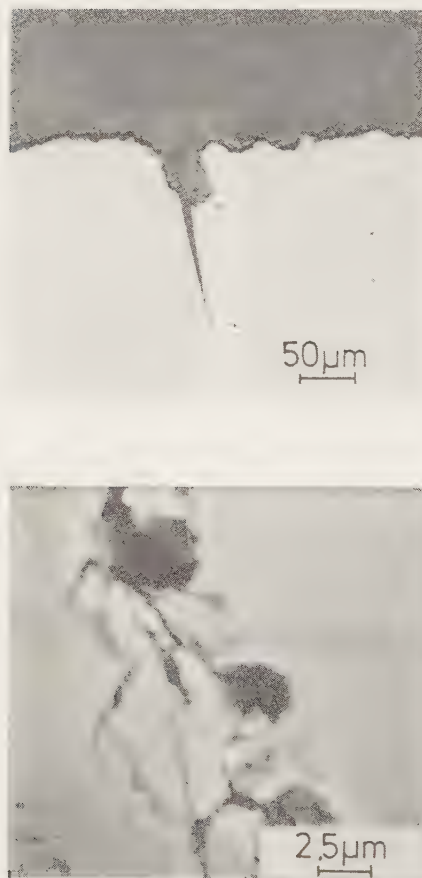


Abb. 74:

- a. Lochfraßstelle als möglicher Ausgangspunkt für die Entstehung eines Spannungskorrosionsrisses an Cu70Zn30, pH 6,9, +0,3 V
- b. Möglicher Rißfortschritt längs zeilenförmig angeordneter Korrosionstunnel im Cu70Zn30-Werkstoff

ist, kommen Lochfraßstellen als Ausgangspunkt für die Entstehung von Spannungskorrosionsrissen in Frage. Abb. 74 a zeigt hierzu als typisches Beispiel einen Spannungskorrosionsriß, der von einer Lochfraßstelle ausgehend in die Legierung hinein fortschreitet. Nach der charakteristischen Erscheinungsform der oberhalb des Lochfraßpotentials erhaltenen, vornehmlich transkristallin voranschreitenden Risse zu urteilen (vgl. Abb. 46), gibt es berechnete Hinweise, daß unter derartigen elektrochemischen Versuchsbedingungen der Rißfortschritt durch tunnelartige Korrosionserscheinungen bewirkt wird. An metallographischen Querschliffen läßt sich jedenfalls eine zeilenförmige Reihung von Korrosionstunneln mit Bruchstellen der metallischen Stege zwischen den Korrosionstunneln eindeutig nachweisen (Abb. 74 b). Da die Korrosionstunnel nach Oberflächenaufnahmen vorwiegend längs Gleitebenen entstehen, läßt sich damit auch das überwiegend transkristalline Bruchverhalten der Legierung im Potentialbereich des Lochfraßes verstehen.

Aus den experimentell erhaltenen Befunden über den Einfluß der oxidischen Deckschichten bei der Verformung der Legierung Cu70Zn30 in ammoniakalischer Lösung kann geschlossen werden, daß als Hauptursache für die Entstehung und das Wachstum trans- und/bzw. interkristalliner Spannungskorrosionsrisse die Oxidart, Oxidschichtdicke und deren beider Einfluß auf die Versetzungsbewegung in Oberflächenbereichen des Werkstoffs und die dabei entstehende Deckschichtschädigung anzusehen ist.

2.2.12 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND MECHANISMUS DER SPANNUNGS- RISSKORROSION VON Cu70Zn30

Bislang wurde die Meinung vertreten, das SprK-Verhalten und insbesondere die interkristalline bzw. transkristalline Bruchart der CuZn-Legierung hänge im wesentlichen davon ab, ob die ammoniakalische Lösung, je nach Art, Konzentration und pH-Wert in der Lage sei, eine oxidische Deckschicht aus-

zubilden oder nicht. Auf dieser Basis wurden für deckschichtbildende und nicht-deckschichtbildende ammoniakalische Lösungen von vorneherein stets getrennte Mechanismen entwickelt.

In deckschichtbildenden Lösungen wird nach einem von Forty und Humble (63) vorgeschlagenen und später von Mc Evily und Bond (56) weiterentwickelten Mechanismus, das Reißwachstum durch ein alternierendes Bilden und Aufreißen der oxidischen Deckschicht bewirkt. Der interkristalline Reißfortschritt unter diesen Oberflächenbedingungen wird von Pugh (25) auf ein bevorzugt schnelles Voranschreiten einer Oxydationszone längs Korngrenzen zurückgeführt. Dabei blieb ungeklärt, ob bei einem derartigen Modell die Versetzungsbewegung mit einzubeziehen ist, oder aber der Bruch des Oxids rein spröde erfolgt (25).

In sogenannten nicht-deckschichtbildenden Lösungen, die eine wesentlich höhere Auflösungsgeschwindigkeit der Legierung bedingen und einen transkristallinen Reißfortschritt begünstigen, wird dagegen eine bevorzugte anodische Auflösung des Metalls an der Spitze eines sich ausbreitenden Risses angenommen (25). Die Meinungen gehen dabei stark auseinander, wodurch die elektrochemische Differenzierung zwischen der Reißspitze und der übrigen deckschichtfreien Probenoberfläche bewirkt werden soll. Der unter diesen Bedingungen beobachtete Einfluß der Versetzungskonfiguration auf den Reißweg (53, 54) wird von Tromans und Nutting (64) als bevorzugte anodische Auflösung von Zonen hoher Versetzungsdichten gedeutet. Die elektrochemische Differenzierung in diesen Bereichen führen sie auf die Segregation von Zinkatomen in Zonen hoher Versetzungsdichten zurück, was nach ihrer Meinung möglicherweise auch die beobachtete Abhängigkeit der SPRK-Empfindlichkeit vom Zinkgehalt erklären würde. Edeleanu und Forty (29, 30) nehmen eine bevorzugte Auflösung der unedleren Zinkkomponente mit anschließendem sprö-

den Reißen der hierbei entstehenden metallischen Kupferzonen an. In einer erst kürzlich von Scully (77) erschienenen Arbeit wird der kristallographische Bruch von homogenem α -Messing ohne genauere Begründung auf eine Art "chemischer Spaltbruch" zurückgeführt.

Die wahren Vorgänge bei der SprK der CuZn-Legierungen in ammoniakalischer Lösung sind bis heute nicht geklärt. Insbesondere aber unbefriedigend ist die Tatsache, daß bei diesem SprK-System, je nach den vorliegenden Oberflächenbedingungen, stets von vorneherein zweierlei Mechanismen angestrebt wurden. Da, nach den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen, sowohl hinsichtlich der Deckschichtenbildung als auch des SprK-Verhaltens von Cu₇₀Zn₃₀ in bislang als deckschichtbildend bzw. nicht-deckschichtbildend bezeichneter neutraler bzw. schwach alkalischer ammoniakalischer Lösung kein Unterschied grundsätzlicher Art besteht, besteht auch kein Grund getrennte Mechanismen zu entwickeln. Es wird daher im folgenden versucht, ein für alle Oberflächenzustände der Cu₇₀Zn₃₀-Legierung gültiges SprK-Modell zu entwerfen, das die experimentellen Befunde und die sich hieraus ergebenden Schlußfolgerungen hinreichend gut wiedergibt. Im einzelnen sind dies:

1. Rekristallisiertes Cu₇₀Zn₃₀ reißt unabhängig vom pH-Wert der Lösung und unabhängig von der Art und Morphologie der vorliegenden Kupferoxidschicht stets interkristallin.
2. Mit zunehmendem Kaltwalzgrad der Legierung wird das transkristalline Rißwachstum in Abhängigkeit von der Art, Morphologie und Dicke der jeweils vorliegenden oxidischen Deckschicht mehr oder weniger stark begünstigt.

3. Die Rißfortschrittgeschwindigkeit wird sowohl durch den Kaltwalzgrad der Legierung als auch durch die Art der Oberflächenschicht bestimmt.

Als gemeinsames Merkmal bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten SpRK-Untersuchungen des Systems Cu70Zn30/1 M ammoniakalische Lösung ist festzustellen, daß sich die Spannungskorrosionsrisse stets längs Zonen hoher Versetzungsdichten ausbreiten. Das sind bei rekristallisiertem Material einerseits die Korngrenzen und gewissermaßen auch die Zwillingsgrenzen, an denen sich die Versetzungen während der Verformung des Werkstoffs im SpRK-Versuch aufstauen und bei stark kaltgewalztem Material bzw. hoher Zugbeanspruchung auch die Gleitebenen selbst, die hohe Versetzungsdichten aufweisen.

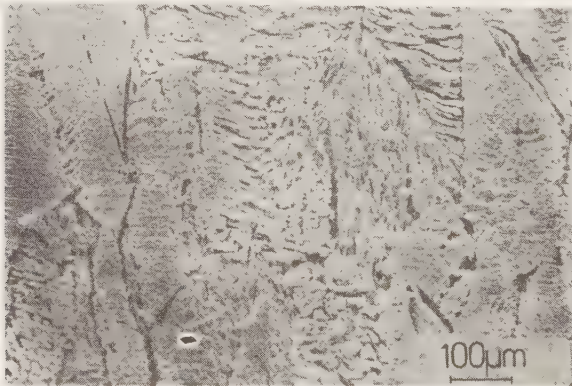


Abb. 75:

Lokaler Korrosionsangriff längs Zonen hoher Versetzungsdichten an einer zugbeanspruchten 50% kaltgewalzten Probe unmittelbar unterhalb einsetzender Cu_2O -Bildung, pH 8,85, -0,09 V, Prüfdauer 90 h

Korrodiert man eine stark kaltgewalzte Probe unter hoher Zugbeanspruchung bei einem Elektrodenpotential, das zwar eine Kupferauflösung gestattet, aber keine Kupferoxidschichtbildung gewährt ($\epsilon_{\text{Cu/Cu}^+} < \epsilon < \epsilon_{\text{Cu/Cu}_2\text{O}}$), so läßt sich ein ausgeprägter lokaler Korrosionsangriff längs sämtlicher Zonen hoher Versetzungsdichten, d.h. sowohl längs Korngrenzen als auch längs Gleitebenen, nachweisen. Dieser experimentelle Befund ist als starkes Argument für einen anodischen Auflösungsmechanismus der SprK zu werten und ließe den beobachteten Zusammenhang des Rißverlaufs mit Zonen hoher Versetzungsdichten möglicherweise auf eine bevorzugte elektrochemische Metallauflösung an Gitterfehlern im Rißgrund zurückführen. Da bei der SprK gleichzeitig die Erzeugung und Bewegung von Gitterfehlern und ein Korrosionsangriff stattfinden, ist es garnicht so abwägig, einen gewissen Zusammenhang zwischen der bevorzugten Metallauflösung am Rißgrund und den dort an die Oberfläche austretenden Gitterfehlern anzunehmen. Dabei wäre zu erwarten, daß die Neigung eines Metalls zur SprK um so ausgeprägter sein würde, je stärker sich die Abgleitung und damit die Versetzungsanhäufung auf einzelne Gleitebenen oder Gleitbänder konzentriert, was auch tatsächlich zu beobachten ist (15, 78). So ist beispielsweise reines Kupfer nach unseren eigenen Untersuchungen (79) nur in sehr geringem Maße anfällig gegen SprK, was sich damit begründen läßt, daß es, wie alle reinen Metalle, eine ziemlich gleichmäßige feine Verteilung der Gleitlinien an der Kristalloberfläche nach einer plastischen Verformung aufweist. Durch Zulegieren von Zink wird in gleichem Maße, wie sich die Zahl der aktiven Gleitebenen vermindert, die SprK-Anfälligkeit gesteigert (15, 25), da sich der Angriff in zunehmendem Maße auf wenige aktive Gleitebenen konzentriert.

Andererseits läßt sich eine hinreichende elektrochemische Differenzierung zwischen der Spitze eines wachsenden Risses und der übrigen Probenoberfläche durch die alleinige Wir-

kung einer Versetzungsanhäufung im Rißgrund nur schwer verstehen. Exakte Berechnungen der Energie in derartigen Zonen von Versetzungsaufstauungen an Korngrenzen bzw. Schnittpunkten zweier sich schneidender Gleitbänder fehlen zwar noch, jedoch kann nach bisherigen Abschätzungen ein Gleitband gegenüber dem Kristall lediglich eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials um ca. 20 mV oder wenig mehr bewirken (1, 80). Auch zwischen Kornflächen und Korngrenzen sollte sich eine Potentialdifferenz ähnlicher Größenordnung ergeben (1, 80). Unter diesem Gesichtspunkt können die im Rißgrund an die Oberfläche tretenden Versetzungen allein wohl kaum die auftretenden hohen Wachstumsgeschwindigkeiten der Risse bewirken. Wohl aber läßt sich der äußerst langsam vorschreitende lokale Korrosionsangriff längs Gleitebenen, wie er in Abb. 75 dargestellt ist, möglicherweise auf derartige Einflüsse zurückführen, zumal unter den hierbei gewählten deckschichtfreien Prüfbedingungen kein Wachstum einzelner Spannungskorrosionsrisse zu beobachten war und die Probe durch gleichmäßigen Korrosionsabtrag mit überlagertem geringfügig bevorzugten Angriff längs Korngrenzen und Gleitebenen allmählich geschwächt wurde und schließlich zu einem duktilen Bruch der Probe führte. Aus diesem Befund kann geschlossen werden, daß zum Wachstum von Spannungskorrosionsrisen am System Cu70Zn30/ammoniakalische Lösung die Zusatzforderung der Deckschichtbildung erfüllt sein muß. Das Unterbleiben von SpRK-Erscheinungen im Potentialbereich der ZnO-Bildung zeigt aber andererseits, daß die Deckschichtbildung allein auch keine hinreichende Bedingung für die SpRK der Legierung darstellt und die Zusatzforderung einer hinreichend schnellen Metallauflösung an der Rißspitze gewährleistet sein muß, die bei Cu70Zn30 erst nach Überschreiten des Elektrodenpotentials für die Auflösung des Kupfers als Hauptkomponente der Legierung erfüllt wird. In diesem Bereich ist aber nach Abschnitt 2.1.3 bereits die Stabilitätsgrenze für die Zinkoxidschicht in Frage gestellt, so daß erst mit einsetzender Cu₂O-Bildung Bedingungen für

ein Rißwachstum geschaffen werden. Das sowohl hinsichtlich der interkristallinen bzw. transkristallinen Bruchart als auch der Rißfortschrittgeschwindigkeit völlig unterschiedliche SpRK-Verhalten von stark kaltgewalztem Cu70Zn30 im Potentialbereich der Cu₂O- bzw. CuO-Bildung zeigt darüber hinaus, daß nicht nur die Kupferoxidbildung als solche, sondern auch deren Art, Morphologie und Dicke von Bedeutung für die Rißauslösung sind. Nach diesen Betrachtungen scheint es möglich, daß die Entstehung eines Spannungskorrosionsrisses an einer Stelle einsetzt, an der die Deckschicht durch Abgleitvorgänge verletzt wird und der sich nun ausbreitende Riß entlang Zonen hoher Versetzungsdichten voranschreitet. Voraussetzung für eine derartige, beim vorliegenden SpRK-System beobachtete kristallographische Fixierung des Rißverlaufs, ist eine Konzentration der Gleitvorgänge und damit der Versetzungshäufung auf wenige Gleitbänder. Die nur unter Deckschichtbedingungen auftretende SpRK ließe vermuten, daß der Rißfortschritt, der einen kinetischen Vorgang darstellt, durch einen permanent kritischen Zustand der oxidischen Deckschichtbildungsvorgänge und der während der Verformung der Legierung im SpRK-Versuch erzeugten Versetzungsbewegung an der Rißspitze bewirkt wird. Da beim vorliegenden SpRK-System der Rißfortschritt jedoch stark diskontinuierlich erfolgt und die Rißspitze zwischenzeitlich nachweisbar repassiviert, muß diese durch Abgleitvorgänge immer wieder erneut aktiviert werden. Unter diesem Gesichtspunkt ist zu berücksichtigen, ob eine Versetzungsbewegung durch die jeweils vorliegende Kupferoxidschicht überhaupt möglich ist, oder aber behindert oder gar unterbunden werden kann. Dieser bedeutungsvollen Frage wurde bislang zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt und es liegen hierzu weder beim vorliegenden noch bei anderen SpRK-Systemen aussagekräftige experimentelle Ergebnisse vor. Eigene Untersuchungen zu diesem Punkt haben ergeben, daß die Versetzungsbewegung weder an der Phasengrenze Cu70Zn30/CuO noch durch die CuO-Schicht

entscheidend behindert wird und äußerst scharfe Ablgeitvorgänge, wie man sie von Metallen kennt, in einer derartigen Oberflächenschicht stattfinden können, was wahrscheinlich auf das epitaktische Aufwachsen der Schicht auf dem Messingsubstrat zurückzuführen ist. Ob durch derartige Abgleitvorgänge aktives Metall freigelegt wird, ist daher nur eine Frage der entstehenden Gleitstufenhöhe im Vergleich zur Dicke der vorliegenden Oxidschicht. Da die maximal erreichbare Gleitstufenhöhe der Legierung in der Größenordnung $1\text{ }\mu\text{m}$ oder wenig mehr beträgt und die Dicke der in ammoniakalischer Lösung entstehenden CuO-Schichten, je nach Polarisationshöhe und Polarisationsdauer, bei pH 7 bis zu $10\text{ }\mu\text{m}$ und bei pH 9 sogar bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$ und mehr betragen kann, ist trotz der außergewöhnlich hohen Gleitstufenhöhe der grobgleitenden Legierung von vorneherein mit keiner lokalen Aktivierung der Probe an aus der Oberfläche austretenden Gleitstufen zu rechnen und wird auch experimentell nicht beobachtet. Der maßgebliche Einfluß der Deckschichtdicke läßt sich auch dadurch aufzeigen, daß, wenn überhaupt unter CuO-Bedingungen gewisse Tendenzen für transkristalline Spannungsrißkorrosionsvorgänge zu beobachten waren, diese vornehmlich in neutraler Lösung aufgetreten sind und hier deutlich dünnere Schichten vorliegen, die die Größenordnung der Gleitstufenhöhe weniger stark überragen.

An Korngrenzen, an denen CuO-Schichten unterschiedlicher Orientierung aneinandergrenzen und somit bereits im mechanisch unbeanspruchten Zustand starke Störungen und teilweise Oxidrisse vorliegen, kann durch eine Zugbeanspruchung des Werkstoffs und die damit verbundenen Gleitvorgänge im Reißspitzenbereich das Aufreißen der CuO-Schicht im Korngrenzenbereich weiter begünstigt werden. Darüber hinaus kann eine Deckschichtverletzung in diesen Bereichen weniger gut und weniger schnell ausheilen und damit den interkristallinen Reißfortschritt unter CuO-Bedingungen durch eine bevorzugte elektrochemische Metallauflösung längs Korngrenzen bewirken.

Der häufig beobachtete zickzackförmige Rißpfad längs Korngrenzen bzw. Zwillingsgrenzen, wie er in Abb. 64 dargestellt ist, führt zur Erkenntnis, daß auch der interkristalline Spannungskorrosionsriß der Legierung Cu70Zn30 kristallographisch fixiert ist und letztlich durch die Versetzungskonfiguration und Versetzungsbewegung des Metalls bestimmt wird. Das fraktographische Bruchbild von Korngrenzenflanken weist entsprechend diesem Mechanismus, je nach dem ob innerhalb des an die betreffende Korngrenze angrenzenden Kristalliten nur ein einziges oder mehrere Gleitsysteme betätigt werden, ausgeprägte parallele bzw. sich kreuzende jeweils parallele Stufen auf (Abb. 76).

Unter dem Gesichtspunkt, daß an CuO-Oberflächenschichten das Entstehen transkristalliner Risse durch das ungünstige Verhältnis der Gleitstufenhöhe zur Deckschichtdicke unterbunden wird, sollte bei den wesentlich dünneren Cu₂O-Schichten, deren Dicken mit durchschnittlich $\leq 1 \mu\text{m}$ in der Größenordnung der Gleitstufenhöhe des Metalls liegen, das Entstehen von transkristallinen Spannungskorrosionsrissen in Gleitstufenbereichen begünstigt werden. Dieser Schluß kann jedoch nicht ohne Einschränkung gezogen werden, da nach den experimentellen Untersuchungsergebnissen die Versetzungsbewegung an Cu₂O-Schichten stärker behindert wird als an CuO-Schichten, und daher unter CuO₂-Oberflächenbedingungen die Gleitstufenhöhe des deckschichtfreien Metalls bei weitem nicht erreicht wird. Aus den bisherigen Befunden kann nicht mit Sicherheit ausgesagt werden, ob der Eintritt der Versetzungen am Übergang Metall/Oxid oder aber die Versetzungsbewegung im Oxid selbst behindert wird. Da nach Vagnard und Washburn (81) bei der Verformung reiner massiver Cu₂O-Proben ausgeprägte diskrete Gleitstufen entstehen, sollte die Versetzungsbewegung innerhalb des Oxids unbehindert ablaufen. Allerdings kann aus derartigen Untersuchungen nicht ohne weiteres auf Cu₂O-Schichten, die in ammoniakalischer Lösung entstehen, geschlossen werden, zumal diese

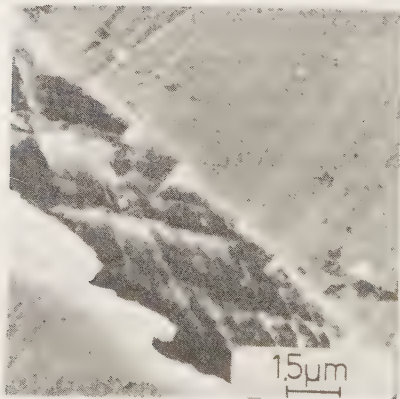
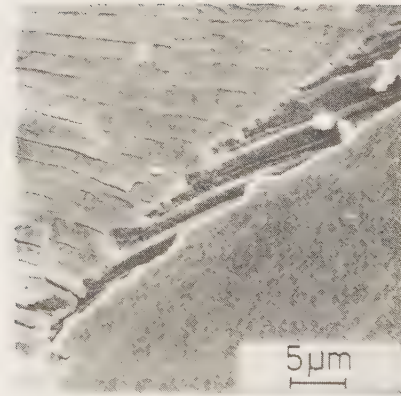


Abb. 76:

Fraktographische Aufnahmen der Korngrenzenrißflanken bei Betätigung von einem (a) bzw. mehreren Gleitsystemen (b), Cu70Zn30 50% kaltgewalzt, pH 6,9, +0,27 V

Schichten epitaktisch auf dem Grundmetall aufwachsen und daher nicht die Gitterstruktur reiner Cu_2O -Kristalle aufweisen. Das orientierungsabhängige mehr oder weniger poröse Cu_2O -Schichtwachstum (vgl. Abb. 29 a) ließe eher eine Behinderung der Versetzungsbewegung in der porösen Oxidphase zu. Andererseits ist nach der Verformung von $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -Elektroden eine ausgeprägte Porenbildung an der Phasengrenze Metall/Oxid festzustellen. Dieser Befund spricht wiederum eher dafür, daß Versetzungen, die während der plastischen Verformung einer Cu_2O -bedeckten Elektrode auf die Oberfläche zulaufen, an der Phasengrenze Metall/Oxid aufgestaut werden bis die Konzentration der Spannung hinreichend groß ist, um die Oberflächenschicht zum Abplatzen oder Aufreißen zu bringen, was beides experimentell beobachtet werden kann. Möglicherweise wird die Versetzungsbewegung sowohl an der Phasengrenze Metall/Oxid als auch im Oxid behindert, zumal unter Cu_2O -Oberflächenbedingungen wesentlich niedrigere Gleitstufenhöhen erreicht werden als an deckschichtfreien $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -Oberflächen. Darüber hinaus sind die in einer Cu_2O -Schicht entstehenden Gleitstufen bei weitem nicht so gleichmäßig und scharf wie im Falle der CuO -Schicht und führen insbesondere an stark kaltgewalztem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$, aufgrund der bei diesem Werkstoffzustand hohen Gleitbanddichte, häufig zu einem mehr oder weniger ungleichmäßigen Aufplatzen und Abplatzen der Oberflächenschicht in Gleitbereichen. Und dieser prägnante Unterschied des Einflusses der Oxidart auf das Verformungsverhalten des Werkstoffs in den Oberflächenbereichen, der in Abb. 77 zum unmittelbaren Vergleich nochmals in etwa gleicher Vergrößerung gegenüber gestellt ist und sowohl auf einer unterschiedlichen Dicke der Cu_2O - bzw. CuO -Schicht als auch einer unterschiedlich starken Behinderung der Versetzungsbewegung durch die Oxidart beruht, kann als Ursache für das unterschiedliche SprPK-Verhalten der mit Cu_2O bzw. CuO bedeckten Legierung angesehen werden. Durch die nur an Cu_2O -Oberflächenfilmen auftretenden starken Deckschichtverletzungen,

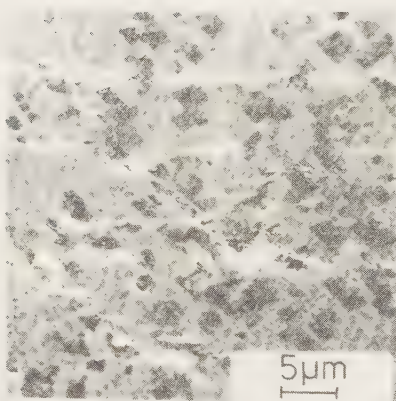


Abb. 77:

Einfluß der Oxidart auf die entstehenden Gleitstufen in der
Oberflächenschicht von jeweils 10% kaltgewalztem Cu70Zn30

a. CuO, pH 9, +0,25 V

b. Cu₂O, pH 6,9, +0,16 V

namentlich an Schnittpunkten sich kreuzender Gleitbänder, werden bevorzugte Bedingungen für eine transkristalline Reißentstehung geschaffen.

An Korngrenzen, an denen Cu_2O -Schichten unterschiedlicher Orientierung aneinandergrenzen, die bereits im mechanisch unbeanspruchten Zustand starke Störungen und Risse im Oxid aufweisen (vgl. Abb. 29 b), ist analog den CuO -Schichten ohnedies mit der Entstehung und Ausbreitung von Spannungskorrissionsrissen zu rechnen. Aber im Unterschied zu CuO können an Cu_2O -Filmen zusätzlich auch Gleitvorgänge an Kristallflächen zu einer Reißentstehung führen. Somit scheint unter allen Oberflächenschichtbedingungen die Reißentstehung an Verletzungen der Deckschicht, die wohl in Abhängigkeit von der Art und Dicke des Oxids lokal verschieden sein können, zu erfolgen und das Wachstum der Risse durch die Begünstigung der anodischen Metallauflösung längs Zonen hoher Versetzungsdichten die jeweilige kristallographische Fixierung des Reißpfades zu bewirken.

Da durch das stark diskontinuierliche Reißwachstum sowohl die Reißflanke als auch die Reißspitze zwischenzeitlich immer wieder repassivieren, scheinen sich die an der Probenoberfläche ablaufenden Vorgänge weitgehend auf die Reißspitze übertragen zu lassen. Durch den ausgeprägten Versetzungsaufstau an Korngrenzen während der plastischen Verformung von rekristallisiertem und schwach vorverformtem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ wird, unabhängig von der Art und Dicke der oxidischen Oberflächenschicht, das Aufreißen der Schicht im Reißgrund auf jeden Fall im Korngrenzenbereich gefördert. Bei stark kaltgewalztem Material, das von vornherein wesentlich höhere Versetzungsdichten aufweist, die sich in ihrer Bewegung gegenseitig behindern können, enthalten die Gleitebenen nicht nur in den Zonen unmittelbar vor der Korngrenze hohe Versetzungsdichten. Durch die hohe Versetzungsdichte in tiefe-

ren Regionen und den möglichen Aufstau an sich kreuzenden Gleitbändern kann auch ein Aufreißen der Oxidschicht an Gleitebenen erfolgen, jedoch, entsprechend den Befunden an der Probenoberfläche, nur zu einer hinreichenden Schädigung der Cu_2O -Schicht führen. Als Stützung dieser Annahme ist der experimentelle Befund anzuführen, daß unter CuO -Bedingungen transkristalline Rißverzweigungen bereits nach äußerst geringer Eindringtiefe stets zum Stillstand kommen. Die kristallographische Fixierung des transkristallinen Rißpfades unter Cu_2O -Bedingungen leuchtet im Rahmen der obigen Aussage insofern ein, als die Schicht auch unter diesen elektrochemischen Bedingungen an der Rißspitze ausheilt und immer wieder erneut aufgerissen werden muß, was nur längs Gleitebenen und vorzugsweise bestimmter Gleitsysteme möglich ist.

Auch die Abhängigkeit der Rißfortschrittgeschwindigkeit vom Kaltwalzgrad des Materials und der jeweils vorliegenden Art des Oxidfilms läßt sich mit diesem anodischen Auflösungsmechanismus der SpRK verstehen. Der Rißfortschritt wird hierbei durch ein Aktiv/Passiv-Element bewirkt, bei dem die Rißspitze durch Abgleitvorgänge immer wieder erneut aktiviert wird. Im Unterschied zum Potentialbereich der CuO -Bildung ist im Cu_2O -Bildungsbereich, aufgrund der deutlich geringeren Gesamtstromdichte an der aktivierten Rißspitze und der merklich höheren Repassivierungsgeschwindigkeit, mit einem geringeren Ladungsumsatz der Metallauflösung im Zeitraum zwischen zwei Gleitereignissen zu rechnen, was zu einer Erniedrigung der Rißfortschrittgeschwindigkeit führt. Der stärkere Einfluß des Kaltwalzgrades

der Legierung auf die Herabsetzung der Rißfortschrittgeschwindigkeit an Cu_2O -behafteten Proben steht in Einklang mit der Zunahme der transkristallinen Rißausbreitung, die stets langsamer erfolgt als die interkristalline Ausbreitung. Dieser Zusammenhang ist möglicherweise damit zu erklären, daß die Repassivierung an Korngrenzen verzögert abläuft und damit die zwischen zwei Gleitereignissen umgesetzte Ladungsmenge der Metallauflösung höher ist als an Kornflächen.

Zusammenfassend kann aufgrund der experimentell gewonnenen Ergebnisse ein Mechanismus der SpRK der $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ -Legierung in ammoniakalischer Lösung vorgeschlagen werden, der eine anodische Metallauflösung der Legierung an solchen Stellen begünstigt, an denen hohe Versetzungsdichten bzw. Versetzungsaufstaus zu einem lokalen Aufreißen der Oxidschicht führen, was, je nach Art und Dicke des Oxids, ausschließlich an Korngrenzen oder aber an Korngrenzen und Kornflächen möglich ist, und damit einen inter- bzw. inter- plus transkristallinen Rißfortschritt bewirkt. Dieser Mechanismus gilt unabhängig vom pH-Wert der Lösung und damit unabhängig von der bislang als deckschichtbildend bzw. nicht-deckschichtbildend bezeichneten neutralen bzw. schwach alkalischen ammoniakalischen Lösung.

3. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM UNLEGIERTER STAHL- CARBONATLÖSUNG

3.1 Kenntnisstand und Problemstellung

Spezifische Angriffsmittel zur Erzeugung von Spannungsrißkorrosion (SpRK) an unlegierten und niedriglegierten Stählen sind Nitrat- und Hydroxidlösungen sowie Medien, die diese Stoffe in ausreichender Konzentration enthalten (2, 3, 26, 46, 82, 83). Die Anfälligkeit der Stähle gegen interkristalline SpRK wird nicht nur durch den Werkstoffzustand und die mechanische Spannung (26, 82), sondern auch entscheidend durch die Art, Konzentration und Temperatur des spezifischen Angriffsmittels (3, 84-86) sowie das Elektrodenpotential (3, 8, 26, 82) bestimmt. Aus der Potentialabhängigkeit der Standzeit eines Weicheisens in siedender Nitratlösung (82) wird die Existenz eines Grenzpotentials, unterhalb dessen bei der jeweils angelegten Zugspannung keine Spannungsrißkorrosion auftritt, deutlich. Nach Untersuchungen von Gräfen (8) handelt es sich hierbei um ein zugspannungsabhängiges Korngrenzendurchbruchspotential, das mit zunehmender Zugbeanspruchung zu weniger anodischen Potentialwerten verschoben wird. Untersuchungen von Schneider (87) bestätigen die von Gräfen gewonnen Aussagen. Für den in der Praxis interessanten Fall außenstromloser Bedingungen werden unlegierte Stähle, wenn überhaupt, erst nach Überschreiten einer unteren kritischen Grenzspannung, ab der das Korngrenzendurchbruchspotential gleich oder negativer als das freie Korrosionspotential ist, für Spannungsrißkorrosion anfällig. Wie hoch die Grenzspannung im speziellen Fall ist, hängt von der spezifischen Anfälligkeit des betreffenden Stahles ab. Sie kann sowohl weit unterhalb als auch deutlich oberhalb der Streckgrenze liegen, bei sehr resistenten Stählen liegt sie nahe der Bruchfestigkeit (26, 84). Aufgrund der Existenz eines unteren kritischen Grenzpotentials in Nitratlösungen, läßt sich die Spannungsrißkorrosion in diesen Angriffsmedien durch kathodischen Schutz vermeiden (26, 82).

Im Gegensatz zu den Nitratlösungen ist die interkristalline SpRK unlegierter Stähle in konzentrierten Alkalihydroxidlösungen auf einen relativ schmalen Potentialbereich im Aktiv/Passiv-Übergang beschränkt (3, 83, 88, 89), was sich durch die geringe Geschwindigkeit der Schichtbildung bei diesen elektrochemischen Versuchsbedingungen deuten läßt. Das legt offensichtlich die Vorstellung nahe, daß das Auftreten der SpRK hier an das Vorliegen eines weniger gut schützenden Oxidfilms gebunden ist, und die SpRK-Empfindlichkeit verschwindet, wenn reguläre, sichere Passivität erreicht ist (6). Aus der anodischen Begrenzung der SpRK in diesem Angriffsmittel ergibt sich die Möglichkeit zur Vermeidung von SpRK anodische Schutzverfahren anzuwenden (83). Auch in Alkalihydroxiden muß zur Erzeugung interkristalliner Spannungskorrosionsrisse eine Grenzspannung überschritten werden, aber im Gegensatz zu den Nitraten sind nach Bohnenkamp (3) auch bei weniger resistenten Stählen Zugspannungen erforderlich, die eine geringfügige plastische Verformung bewirken, jedoch unterhalb der oberen Streckgrenze liegen. Bei der SpRK in heißer Lauge scheint es daher weniger auf die Zugspannung selbst als vielmehr auf die durch die Spannung bewirkte plastische Verformung anzukommen. Unter diesem Gesichtspunkt stellt sich die Frage, ob es bei der SpRK unlegierter Stähle in Nitraten möglicherweise ebenfalls vordergründig auf die durch Spannungen ausgelöste Verformungsvorgänge, beispielsweise in bevorzugt angegriffenen Korngrenzenbereichen des Werkstoffs, ankommt. Sichere Aussagen zu diesem Punkt liegen zur Zeit noch nicht vor. Nach Untersuchungen von Herbsleb, Pöpperling und Schwenk (90) kann aber jedenfalls an einem niedriglegierten Stahl (Kesselblech H II) in siedender Natriumnitratlösung ($\approx 120^\circ\text{C}$) mit zunehmender Dehnung des Werkstoffs eine erhebliche Verstärkung der SpRK-Anfälligkeit festgestellt und das kritische Grenzpotential bei Versuchen mit konstanter Dehngeschwindigkeit im Vergleich zur Untersuchung mit konstanter Last um ca. 100 mV in negativere Richtung ver-

schoben werden. Diese Befunde geben zumindest Hinweise, daß auch in Nitratlösungen Dehnungsvorgänge des Stahls von Bedeutung für die SpRK-Anfälligkeit sind.

Im Zusammenhang mit der Klärung eines Schadensfalles an einer Gashochdruckleitung in den USA im Jahre 1965 ist erstmals erwähnt worden, daß als rißauslösendes Medium für unlegierte und niedriglegierte Stähle möglicherweise auch Carbonate in Frage kommen. Mittlerweile ist die spannungsrißkorrosions-erzeugende Wirkung von Carbonatlösungen erhöhter Temperaturen von verschiedener Seite nachgewiesen worden (90-94), wobei ähnlich wie bei der Hydroxidlösung, nur in einem schmalen kritischen Potentialbereich im Übergang zur Passivität interkristalline SpRK auftritt. Nach umfangreichen Untersuchungen der letzten Jahre, einschließlich eigener Versuche, wirken Ammoniumcarbonate stärker SpRK-fördernd als Alkalicarbonat- und Alkalibicarbonatlösungen, wobei $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Mischungen den Angriff ihrerseits wiederum stärker begünstigen als reine Hydrogencarbonatlösungen (86, 91, 93, 95). Der schwächste Angriff tritt in reiner Na_2CO_3 -Lösung auf (86). Auch bei der interkristallinen SpRK niedriglegierter Stähle in Carbonatlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung scheinen nach dem heutigen Kenntnisstand Dehnungsvorgänge des Werkstoffs von Bedeutung für das SpRK-Verhalten zu sein. Die weniger SpRK-fördernde Wirkung der Alkalicarbonat- und/bzw. Alkalibicarbonatlösung wirkt sich dahingehend aus, daß im allgemeinen nur unter verschärften Prüfbedingungen mit der Constant-Strain-Rate-Methode bzw. an gekerbten Proben innerhalb eines kritischen Potentialbereichs Spannungsrißkorrosionsvorgänge ausgelöst werden können (90, 96). Jedenfalls war nach Untersuchungen von Parkins (96), Herbsleb, Pöpperling und Schwenk (90) an höherfesten niedriglegierten Röhrenstählen und C-Mn-Stählen in Alkalicarbonatlösungen nur unter Beanspruchung mit kritischen konstanten Dehngeschwindigkeiten eine interkristalline Rißbildung nachweisbar, während bei Versuchen unter zeitlich konstanter Zuglast bzw. zeitlich konstanter Verformung an glatten, ungekerbten Proben sich die geprüften

Stähle als weitgehend SpRK-beständig erwiesen. Hiernach scheint es Korrosionssysteme zu geben, bei denen für das Auftreten von Spannungsrißkorrosion nicht allein die Tatsache entscheidend ist, daß sich der Werkstoff zeitlich dehnt, sondern daß die Dehngeschwindigkeit bestimmte kritische Werte aufweist.

Trotz umfangreicher Untersuchungen zum SpRK-Verhalten unlegierter und niedriglegierter Stähle in Carbonatlösungen bleibt letztlich ungeklärt, in welcher Weise sich eine unterschiedliche mechanische Beanspruchung in Form einer zeitlich konstanten Verformung, konstanten Zugbelastung bzw. konstanten Dehngeschwindigkeit auf die SpRK-Anfälligkeit dieser Werkstoffe in Carbonatlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung auswirken kann. Die Klärung des wahren Einflusses mechanischer Kenngrößen auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten im allgemeinen und der vorliegenden Korrosionssysteme im besonderen, erscheint sowohl im Hinblick auf den Mechanismus der SpRK von entscheidender Bedeutung als auch entscheidend wichtig für künftig anzuwendende SpRK-Prüfverfahren zur Ermittlung der SpRK-Beständigkeit metallischer Werkstoffe in der Praxis. Maßnahmen zur SpRK-Verhütung in der Praxis leiten sich schließlich aus dem Wissen über die Ursache der SpRK, ihrer Einflußgrößen und letztlich aus der Aussagekraft der Untersuchungsverfahren ab.

Unter diesen Gesichtspunkten wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Beispiel eines unlegierten Stahls in Carbonatlösungen, durch parallele SpRK-Prüfungen mit zeitlich konstanter Last und zeitlich konstanter Dehngeschwindigkeit, die Aussagekraft der beiden Prüfverfahren ermittelt und der Frage nachgegangen, inwieweit sich die Art der mechanischen Beanspruchung auf den kritischen Potentialbereich und insbesondere die Lage des unteren kritischen Grenzpotentials, unterhalb dessen eine SpRK-Beständigkeit auftritt, aus-

wirken kann. Der Schwerpunkt der Arbeit wird sich jedoch mit der Kernfrage befassen, ob die Rißentstehung unlegierter Stähle in Carbonatlösungen ursächlich durch mechanische Spannungen, Dehnungen oder Dehngeschwindigkeiten bewirkt wird und in welcher Weise die schützenden oxidischen Oberflächenschichten dieser Korrosionssysteme im Zusammenwirken mit den mechanischen Einflußgrößen letztlich das SpRK-Verhalten bestimmen. Diese Fragestellung erscheint insofern von erheblicher Bedeutung, als das zu untersuchende Korrosionssystem nicht im gesamten Potentialbereich der Deckschichtbildung, sondern ausschließlich in einem schmalen kritischen Potentialbereich im Aktiv/Passiv-Übergang SpRK-anfällig ist.

3.2 Experimentelle Bedingungen und Untersuchungsverfahren

Als Versuchswerkstoff wurde ein unlegierter Stahl des Typs St36 mit den in Tab. 2 angegebenen Analysewerten herangezogen. Dem Kohlenstoffgehalt mit 0,08 Gew.-% kommt insofern eine gewisse Bedeutung zu, als derartig niedrige C-Gehalte in etwa die untere Grenze gebräuchlicher unlegierter Stähle darstellen. Die Zugspannungsproben wurden aus dem kaltgezogenen Rundmaterial des Anlieferungszustandes gefertigt und anschließend eine Stunde im Vakuum bei 970 °C normalisierungsgeglüht und im Ofen abgekühlt. Durch diese Wärmebehandlung werden fertigungsbedingte unterschiedliche Oberflächenzustände der Proben beseitigt und eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse gewährleistet. Der normalisierte Werkstoffzustand weist das in Abb. 78 dargestellte Gefüge auf, das aufgrund des niedrigen Kohlenstoffgehaltes einen hohen Ferritanteil und nur geringe lamellare Perlitbereiche enthält. Nach Münster und Gräfen (97) weisen normalisierte unlegierte Stähle niedrigen C-Gehaltes eine mittlere SpRK-Anfälligkeit auf, die niedriger als auf Zementit-Aus-

Tab. 2:

Chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften des Stahls

Analyse in Gew.-%:

C	Si	Mn	P	S	N	Al
0,08	0,02	0,36	0,025	0,018	0,004	0,05

Mechanische Eigenschaften: a: 25 °C b: 70 °C

σ_B	σ_{so}	σ_{su}	ψ	δ
in MN · m ⁻²			in %	
a: 342	238	195	75	41,3
b: 318	238	159		

scheidung geglühte Proben, aber höher als im lösungsgeglühten Werkstoffzustand ist. Nach der Wärmebehandlung hatte der Stahl die in Tabelle 2 angegebenen Festigkeitswerte mit einer ausgeprägten Streckgrenze und starker Einschnürdehnung.

Als Prüflösung wurde eine 1,5 N (Na₂CO₃+NaHCO₃)-Lösung mit gleichen Carbonat- und Bicarbonatanteilen benutzt. Zu Vergleichszwecken diente eine 2 N (NH₄)₂CO₃-Lösung. Der pH-Wert beider Versuchslösungen unterscheidet sich unwesentlich und beträgt bei Raumtemperatur 9,5 bzw. 9,3. Alle Untersuchungen wurden bei 70 °C durchgeführt. Die Wahl dieser Prüftemperatur ist von praktischer Bedeutung und darauf zurückzuführen, daß bei einem Schadensfall an einer Gashochdruckleitung nur Rohrabschnitte hinter Verdichtungsstationen betroffen waren, die unter erhöhten Temperaturen standen.

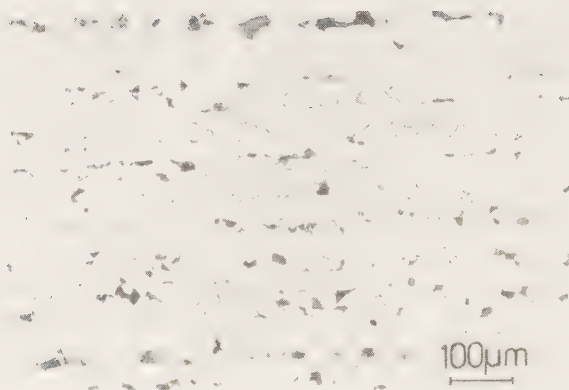


Abb. 78:

Gefüge des Stahls, 1 h 970 °C/Ofenabkühlung

Die rein elektrochemischen Messungen erfolgten an Scheibenelektroden unter potentiostatischen, potentiodynamischen bzw. galvanostatischen Bedingungen. Durch Umschalten von einer potentiostatischen in eine galvanostatische Meßanordnung, wurden galvanostatische Entladekurven an potentiostatisch vorpassivierten Elektroden gemessen. Zum Nachweis des Vorhandenseins und zur Klärung des Einflusses oxidischer Deckschichten auf die Korrosionsgeschwindigkeit wurden Schabversuche, wie sie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben sind, durchgeführt.

Für Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen dienten Rundzugproben mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Meßlänge von 30 mm, welche vor jedem SpRK-Versuch, wie bereits angegeben, normalisiert wurden. Zur Vermeidung von Spaltkorrosion war es erforderlich, die Proben an den Einschraubstel-

len der Probenhalterung mit Epoxi-Patch abzudichten. Die SpRK-Prüfungen wurden stets unter potentiostatischen Prüfbedingungen durchgeführt. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech und als Bezugslektrode eine 3,5 N Kalomelelektrode. Alle angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode. Ein seitlicher Rohransatz am Elektrolytgefäß aus Glas diente zur Beheizung und Umwälzung der Lösung. Mit Hilfe eines Zweipunkt-Reglers konnte eine genaue Prüftemperatur eingehalten werden. Die Versuchsführung erfolgte stets so, daß nach Einbau der Zugproben in die Prüfapparatur, unter Vorgabe eines definierten Elektrodenpotentials, die Versuchslösung auf die Prüftemperatur von 70 °C aufgeheizt und stationäre elektrochemische Bedingungen abgewartet wurden. Erst anschließend erfolgte die Zugbeanspruchung mit einer zeitlich konstanten Last bzw. einer zeitlich konstanten Dehngeschwindigkeit. Bei Versuchen mit konstanter Zuglast wurde während der Prüfzeit die Zeitabhängigkeit des Stromes und, mit Hilfe eines induktiven Wegaufnehmers hoher Empfindlichkeit ($1,68 \mu\text{m} \hat{=} 1 \text{ mV}$), die Längenänderung der Probe verfolgt. Eine exakte Registrierung der Probenlängung war insbesondere zur Ermittlung der Kriechgeschwindigkeit des Stahles in der korrosiven Lösung erforderlich. Bei dynamischen Zugversuchen wurde neben der üblichen Kraft-Verlängerungs-Charakteristik wiederum das Strom-Zeitverhalten des Stahls registriert.

3.3 Stationäre und instationäre Stromdichte-Potentialkurven

Zur Charakterisierung des Passivierungsverhaltens des Stahls St36 in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) wurden zunächst quasistationäre und instationäre Stromdichte-Potentialkurven gemessen. Die instationären Kurven sind vor allem im Vergleich mit der quasistationären Kurve wichtig, da Unterschiede in ihrem Verlauf einerseits Deckschichtenbildungsvorgänge anzeigen und zum anderen Hinweise geben können, mit welcher Geschwindigkeit derartige Deckschichtenumsätze erfolgen. Wie die Ergebnisse von Abb.79a veranschaulichen, hat die Potentialvorschubgeschwindigkeit einen merklichen Einfluß auf die Höhe der kritischen passivierenden Stromdichte und insbesondere auf die instationäre Passivstromdichte. Aus diesem Befund kann geschlossen werden, daß sich der stationäre Zustand des Stahls in der Carbonat/Bicarbonatlösung nur sehr träge einstellt, was nach Abb. 79 b gleichermaßen für die Ammoniumcarbonat-Lösung zutrifft.

Derartige Zeiteffekte können manchmal auch als Orientierungshilfe bei der Suche nach kritischen Potentialbereichen für die SpRK dienen. Wie von Parkins vorgeschlagen (17) und mittlerweile von verschiedener Seite (92, 98, 99) bestätigt wurde, ist vornehmlich in solchen Potentialbereichen mit SpRK zu rechnen, in denen sich die Stromwerte stationärer und instationärer Stromdichte-Potentialkurven am stärksten unterscheiden. Obwohl eine Deutung dieses Phänomens noch aussteht, können Zeiteffekte, die den Aufbau und die Umwandlung von Deckschichten anzeigen, möglicherweise auch in ursächlichem Zusammenhang mit der SpRK stehen. Auch beim unlegierten Stahl St36 ließ sich sowohl in der Carbonat/Bicarbonat- als auch Ammoniumcarbonatlösung der kritische Potentialbereich der SpRK aus instationären $i = f(\epsilon)$ -Kurven unterschiedlicher Potentialvorschubgeschwindigkeiten grob voraussagen (Abb. 79). Für derartige Aussagen durfte jedoch, zumindest beim System

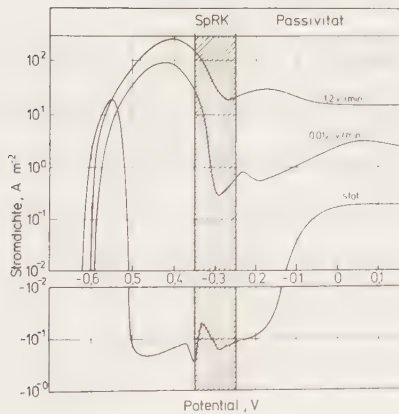
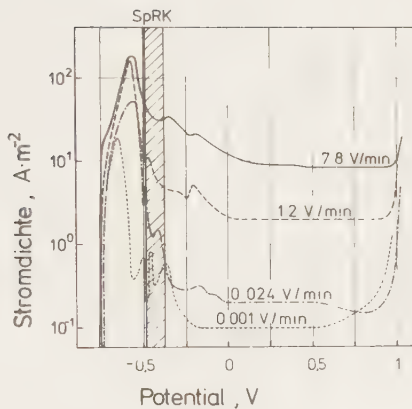


Abb. 79:

Quasistationäre und instationäre Stromdichte-Potentialkurven des Stahls in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) (a) und 2 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (b) bei 70 °C.

Ergebnisse der Abb. 79 b nach K.J. Kessler und E. Wendler-Kalsch (93)

St36/2 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, nicht der Vergleich mit der wahren stationären Kurve herangezogen werden, da hiernach der kritische Bereich bei negativeren Potentialwerten zu erwarten wäre, was aber unzutreffend ist. Aufgrund dieses Beispiels scheint die Interpretation von Stromdichte-Potentialkurven im Hinblick auf mögliche Anfälligkeitsbereiche nicht sicher, wenn nicht gar fragwürdig. Da Spannungsrißkorrosionsvorgänge jedoch im allgemeinen erst bei Potentialwerten einsetzender Deckschichtbildung möglich werden und zuweilen, insbesondere bei unlegierten Stählen, manchmal auf den Aktiv/Passiv-Übergang beschränkt bleiben, erscheint es meines Erachtens dennoch sinnvoll, auch im Hinblick auf eine eventuelle Voraussage kritischer Potentialbereiche, Stromdichte-Potentialkurven zu messen und sei es nur zum Ermitteln des verdächtig erscheinenden Aktiv/Passiv-Übergangs. Das zeigt sehr deutlich der Vergleich der in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ gewonnenen $i = f(\epsilon)$ -Kurven (Abb. 79), die, trotz etwa gleicher pH-Werte, einerseits um ca. 100 mV gegeneinander verschoben sind und zum anderen aber auch eine entsprechende Verschiebung des kritischen rißauslösenden Potentialbereichs von ca. 100 mV bewirken, da diese anfälligen Bereiche bei beiden Systemen nach Überschreiten des Passivierungspeaks auftreten. Darüber hinaus zeigt dieser Vergleich sehr deutlich, daß die Spannungsrißkorrosion stets durch das Zusammenwirken des Metalls und des spezifischen Angriffsmittels bewirkt wird, was, wie im vorliegenden Fall, nicht nur auf die häufig angenommene spezifische Anionenart beschränkt bleibt, sondern auch die Art der Kationen betreffen kann.

3.4 Vergleich der SpRK-Prüfergebnisse mit konstanter Dehngeschwindigkeit und konstanter Last

Der Constant-Strain-Rate-Methode als Verfahren zur Ermittlung der SpRK-Anfälligkeit, das Ende der sechziger Jahre eingeführt wurde (95) und zunehmend an Bedeutung gewinnt, lag zunächst der Gedanke zugrunde, die häufig langwierigen Standzeitversuche abzukürzen und durch ein verschärftes Schnellprüfverfahren zu ersetzen. Es hat den Vorteil, daß die Prüfzeiten verhältnismäßig kurz sind und auf jeden Fall zu einem Bruch der Probe führen. Demgegenüber ist bei Versuchen mit zeitlich konstanter Zugbelastung die Frage manchmal problematisch, wann der Versuch mit dem Befund, der Werkstoff sei SpRK-beständig, abgebrochen werden soll. Ein "Schnellprüfverfahren" hat aber nur dann Sinn, wenn die Aussagekraft im Vergleich zu herkömmlichen Langzeitversuchen sichergestellt ist, was gerade bei der Constant-Strain-Rate-Methode häufig in Frage gestellt wird, da ihr kaum ein Belastungsfall der technischen Praxis entspricht. Mittlerweile ist die Aussagefähigkeit dieser Prüftechnik an verschiedenen SpRK-Systemen durch parallele Untersuchungen mit zeitlich konstanter Last bzw. zeitlich konstanter Verformung mit unterschiedlichem Erfolg getestet worden (86, 90, 93, 96, 100 bis 102). Hiernach scheint es Korrosionssysteme zu geben, deren SpRK-Verhalten weitgehend unabhängig vom Prüfverfahren ist, während andere erst unter kritischen Dehngeschwindigkeiten anfällig werden (90, 96). Gerade bei den weniger SpRK-fördernden Alkalicarbonat- und/bzw. Bicarbonatlösungen ist, nach den bisherigen Vergleichstests an einigen wenigen niedriglegierten Stählen, nur unter verschärften Prüfbedingungen mit konstanter Dehngeschwindigkeit SpRK möglich (90, 96). Zur Prüfung, worauf dieses unterschiedliche Verhalten zurückzuführen ist, und zur weiteren Klärung der Aussagekraft der Constant-Strain-Rate-Technik, wurden am System St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) bei 70 °C parallele SpRK-Tests mit zeitlich konstanter Zugbelastung und zeitlich konstanter Dehngeschwindigkeit durchgeführt.

Durch Vergleich der erhaltenen Prüfergebnisse soll auch herausgefunden werden, ob es sich nach der bisherigen Vorstellung über die SpRK metallischer Werkstoffe hinsichtlich der mechanischen Einflußgrößen wirklich um spannungsinduzierte oder aber um dehnungsinduzierte Korrosionsprozesse handelt.

3.4.1 VERSUCHE MIT ZEITLICH KONSTANTER DEHNGESCHWINDIGKEIT

Um das SpRK-Verhalten eines Werkstoffs unter konstanter Dehngeschwindigkeit zu ermitteln, sind kritische, auf das Korrosionssystem bezogene, relativ langsame Dehngeschwindigkeiten anzuwenden. Dabei haben sich Dehngeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}$ im Bereich von etwa 10^{-5} bis 10^{-7} sec^{-1} als geeignet erwiesen. Abb. 80 zeigt die Ergebnisse derartiger dynamischer Zugversuche am System St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) zur Ermittlung des kritischen Potentialbereichs der SpRK für zwei verschiedene Dehngeschwindigkeiten bei ca. 10^{-6} sec^{-1} . Als Maß für die SpRK-Anfälligkeit wurde die relative Bruchenergie gewählt, d.h. die aufzuwendende Brucharbeit im angreifenden Medium, bezogen auf die Brucharbeit bei gleicher Temperatur und gleicher mechanischer Beanspruchung in nichtkorrosivem Öl. Das Ausmaß der Versprödung des Werkstoffs durch SpRK äußert sich dabei in einer Verminderung der aufzuwendenden Brucharbeit. Diese Kenngröße läßt sich im allgemeinen und insbesondere beim vorliegenden, weniger SpRK-anfälligen System durch das Integral über der Last-Verlängerungskurve exakter ermitteln als durch die verminderte Brucheinschnürung bzw. Bruchdehnung, die ebenfalls zur Charakterisierung der SpRK-Anfälligkeit in Frage kommen. Wie die Ergebnisse von Abb. 80 zeigen, erstreckt sich der kritische Potentialbereich für die interkristalline SpRK des Systems St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) nach dieser Untersuchungsmethode von ca. $-0,49 \text{ V}$ bis $-0,35 \text{ V}$. Dabei scheinen unterschiedlich hohe kritische Dehngeschwin-

digkeiten geringfügige Änderungen sowohl hinsichtlich des kritischen Grenzpotentials als auch hinsichtlich des Potentials maximaler SpRK-Empfindlichkeit hervorzurufen. Im Vergleich zu den Ergebnissen in der 2N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung ist einerseits der kritische Potentialbereich in der Carbonat/Bicarbonat-Lösung um ca. 100 mV zu negativeren Potentialwerten verschoben (Abb. 81), entsprechend einer analogen Verschiebung der Stromdichte-Potentialkurve in dieser Prüflösung (vgl. Abb. 79), und andererseits ist die SpRK-Empfindlichkeit deutlich geringer als in der Ammonium-

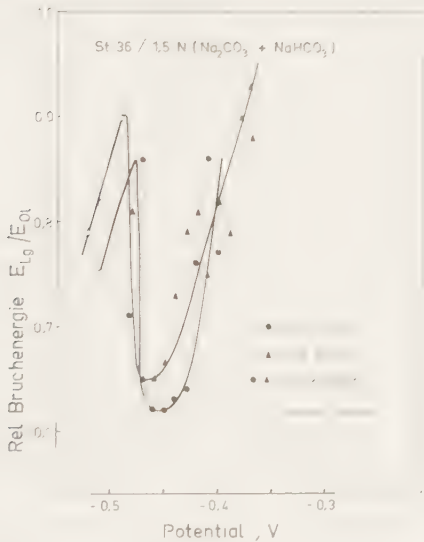


Abb. 80:

Einfluß des Elektrodenpotentials auf die relative Bruchenergie als Maß für die SpRK-Anfälligkeit, St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), 70 °C

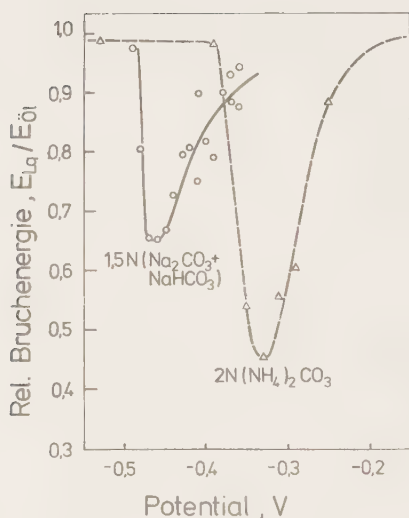


Abb. 81:

Einfluß des Prüfmediums auf die Lage des kritischen Potentialbereichs und die Höhe der SpRK-Anfälligkeit des Stahls St36 in Ammoniumcarbonat und Alkalicarbonat/Bicarbonat. Ergebnisse in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nach K.J. Kessler und Wendler-Kalsch (93)

carbonatlösung gleicher Temperatur (Abb. 81). Da die pH-Werte beider Prüflösungen etwa gleich sind (9,3 bzw. 9,5), scheint sich die Kationenart sowohl hinsichtlich der Kinetik der ablaufenden Korrosionsreaktionen als auch hinsichtlich der SpRK auszuwirken, zumal der anfällige Bereich stets im abfallenden Ast des Passivierungspeaks potentio-

dynamischer Polarisationskurven auftritt.

Alle gebrochenen Proben wurden anschließend metallographisch untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß nur bei stärkerer Anfälligkeit die Abnahme der relativen Bruchenergie bzw. Brucheinschnürung ein sicheres Maß für die SpRK-Empfindlichkeit darstellt. Bei geringer Änderung dieser Kenngrößen gibt nur das metallographische Schliffbild eine sichere Information über die Anfälligkeit gegen SpRK und andere Korrosionserscheinungen (beispielsweise Lochfraß), die ebenfalls zu einer Verminderung der Brucharbeit führen können. In diesem Sinne wäre auch zu berücksichtigen, daß in Potentialbereichen gegebenenfalls erhöhter Metallauflösung auch diese durch eine Herabsetzung der Brucharbeit der Probe mit vermindertem Querschnitt eine SpRK-Anfälligkeit vortäuschen könnte, was sich insbesondere bei weniger dicken Proben auswirken kann. So sind beim vorliegenden Korrosionssystem trotz geringfügig verminderter Bruchenergie, beispielsweise bei $-0,35\text{ V}$, im Schliffbild keine zusätzlichen Risse zu erkennen gewesen und auch die Bruchfläche wies keinerlei Anzeichen von SpRK-Erscheinungen auf, was letztlich dafür spricht, daß allein die, wenn auch geringe, Auflösungsgeschwindigkeit der Stahloberfläche als Ursache für die geringfügige Herabsetzung der Brucharbeit anzusehen ist. Nach der metallographischen Beurteilung erstreckt sich der kritische Potentialbereich für die interkristalline SpRK des vorliegenden Korrosionssystems unter Constant-Strain-Rate-Bedingungen von $-0,49$ bis $-0,37\text{ V}$. In diesem Bereich ist eine ausgeprägte interkristalline Rißbildung festzustellen. Als Beispiel ist in Abb. 82 ein Längsschliff einer bei $-0,45\text{ V}$ unter konstanter Dehngeschwindigkeit spannungskorrodierten Probe dargestellt.

Unterhalb des unteren Grenzpentials für die interkristalline SpRK des Stahls entstehen in einem schmalen Bereich zwischen $-0,49\text{ V}$ und $-0,6\text{ V}$ im dynamischen Zugversuch transkristalline

Oberflächenrisse (Abb. 83 a), die nach den Ergebnissen von Abb. 80 wiederum zu einer deutlichen Herabsetzung der aufzuwendenden Brucharbeit führen. Da sowohl bei potentiostatischen Halteversuchen ohne mechanische Beanspruchung des Stahls, wie auch im Standzeitversuch, in diesem Potentialbereich "repassivierbarer" Lochfraß entsteht (Abb. 82 b), sind die unter Constant-Strain-Rate-Bedingungen auftretenden transkristallinen Anrisse weniger für Spannungsrißkorrosion als vielmehr für einen kerbartig aufgeweiteten Lochfraß kennzeichnend, zumal in Potentialbereichen, in denen kein Lochfraß unbelasteter Proben auftritt, auch keine transkristallinen Kerben beobachtet werden. Analoge Erscheinungen werden nach unseren früheren Untersuchungen auch in der Ammoniumcarbonatlösung beobachtet (93) und treten beispielsweise auch an niedriglegierten Röhrenstählen in Natriumcarbonat auf (86). Auch zur Beurteilung dieser für unlegierte



Abb. 82:

Interkristalliner Spannungskorrosionsriß im Stahl St36, entstanden unter konstanter Dehngeschwindigkeit ($1,6 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$) bei $-0,45 \text{ V}$ in $1,5 \text{ N}$ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)

Stähle in Carbonaten charakteristischen Korrosionserscheinung sind, neben den eigentlichen SprK-Prüfverfahren, metallographische Untersuchungen unerlässlich.

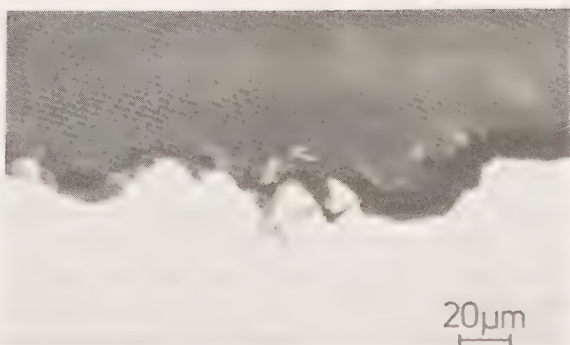


Abb. 83:

Transkristalline Oberflächenrisse nach dynamischem Zugversuch (a) und Lochfraß an mechanisch unbeanspruchtem Stahl (b) in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) bei jeweils -0,53 V

3.4.2 EINFLUSS DER DEHNGESCHWINDIGKEIT

Beim dynamischen Zugversuch mit konstanter Dehngeschwindigkeit kann im allgemeinen erst nach Unterschreiten einer auf das Korrosionssystem bezogenen oberen kritischen Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ Spannungsrißkorrosion ausgelöst werden. Bei höheren Dehngeschwindigkeiten sind die rein mechanischen Bruchvorgänge schneller als die korrosionschemischen, so daß letztlich wie bei einem herkömmlichen Zugversuch ein duktiler Gewaltbruch eintritt. Erst nach Unterschreiten des spezifischen $\dot{\epsilon}_0$ -Wertes kann die Kinetik der Spannungsrißkorrosionsvorgänge mit der des Verformungsbruches in Konkurrenz treten. Der Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die SprK-Empfindlichkeit des Systems St36/1 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) ist in Abb. 84 für ein Elektrodenpotential relativ hoher Anfälligkeit gegen interkristalline SprK dargestellt. Zur Charakterisierung der SprK wird hierbei die prozentuale Brucheinschnürung des Stahls in der korrosiven Lösung, bezogen auf den Ausgangsquerschnitt, herangezogen, um die erhaltenen Ergebnisse mit denen anderer Angriffsmedien, die nur bezüglich dieser Kenngröße vorliegen, besser vergleichen zu können. Nach den Befunden der Abb. 84 existiert für den Stahl St36 in Carbonat/Bicarbonatlösung bei 70 °C eine obere kritische Dehngeschwindigkeit, die mit $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ angegeben werden kann. Oberhalb dieses Grenzwertes erreicht die Brucheinschnürung im angreifenden Medium Werte, die denen in nichtkorrosivem Öl entsprechen, d.h. also, daß hier ein zäher Bruch auftritt bevor die erforderlichen Korrosionsreaktionen zum Tragen kommen. Mit abnehmender Dehngeschwindigkeit gewinnen die Spannungsrißkorrosionsvorgänge mehr und mehr an Bedeutung und führen durch die verformungsarmen, durch SprK bewirkten Anteile des Bruchvorgangs zu einer deutlichen Verringerung der Brucheinschnürung. Die $\Psi = f(\dot{\epsilon})$ -Abhängigkeit weist jedoch im gesamten untersuchten $\dot{\epsilon}$ -Bereich kein Minimum auf, wie das bei zahlreichen anderen Korrosionssystemen zu beobachten ist (101) und dort bei der kritischsten

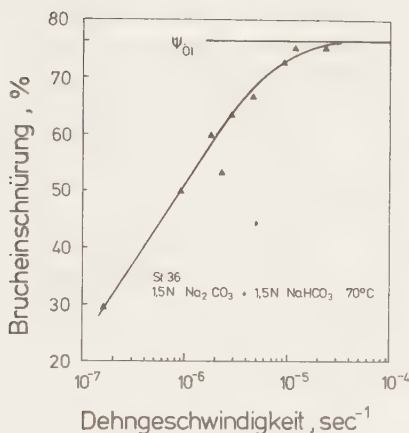


Abb. 84:

Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die Bruchdehnung als Maß für die SpRK-Anfälligkeit, St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), -0,45 V

aller kritischen Dehngeschwindigkeiten zu einer besonders ausgeprägten Anfälligkeit führen kann. Da beim vorliegenden Korrosionssystem selbst bei einer Dehngeschwindigkeit von $1,6 \cdot 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ immer noch Tendenzen für eine weitere Zunahme der SpRK-Anfälligkeit bestehen, wird deutlich, daß die interkristalline Rißbildung des unlegierten Stahls in der Carbonat/Bicarbonatlösung am stärksten durch äußerst niedrige Verformungsgeschwindigkeiten begünstigt wird, was gerade im Hinblick auf den Einsatz des Stahls in der technischen Praxis nicht unproblematisch ist, da derartig geringe Verformungsvorgänge im praktischen Einsatz nicht auszuschließen sind.

Inwieweit dieses Verhalten charakteristisch für Alkali-carbonat/Bicarbonatlösungen ist, läßt sich durch Vergleich mit anderen spezifischen Angriffsmedien ermitteln. Abb. 85 zeigt hierzu den Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die Brucheinschnürung als Maß für die SpRK des Stahls in Ammoniumcarbonat- und Natriumhydroxidlösungen vergleichbarer Temperaturen. Während in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ die Brucheinschnürung bei Dehngeschwindigkeiten $\leq 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ in etwa gleich bleibt und Werten entspricht, wie sie bei SpRK-Prüfungen mit zeitlich konstanter Zuglast erhalten werden, steigt die Brucheinschnürung des Stahls in der NaOH-Lösung bei weiterer Vermin- derung der Dehngeschwindigkeit wieder auf die im dynamischen Zugversuch in nichtkorrosivem Öl beobachtete Einschnürung an. Die parallelen Untersuchungen ein und desselben Stahls in den drei verschiedenen spezifischen Angriffsmedien führen zur Erkenntnis, daß die obere kritische Dehngeschwindigkeit des Stahls St36 weitgehend unabhängig von der Prüflösung ist, sich aber das SpRK-Verhalten bei niedrigen Dehngeschwin- digkeiten unterhalb $2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ in den verschiedenen Elek- trolyten erheblich unterscheidet und eine untere kritische Dehngeschwindigkeit nachweislich nur in Hydroxiden auftritt, während ein derartiger Grenzwert nach den vorliegenden Be- funden in Carbonaten entweder überhaupt nicht existiert, oder aber einen sehr niedrigen Wert aufweist. Zur Frage, inwieweit es sich bei der Entstehung eines interkristallinen Risses am unlegierten Stahl in Carbonaten letztlich um einen spannungsinduzierten oder dehnungsinduzierten Korrosionsvor- gang handelt, wird in Abschnitt 3.6 dieser Arbeit näher ein- gegangen.

Nach den obigen experimentellen Befunden, läßt sich das un- terschiedliche Verhalten des Stahls in den verschiedenen Prüflösungen vordergründig auf elektrochemische Einflüsse zurückführen. In diesem Zusammenhang liegt es nahe zu ver- muten, daß möglicherweise das Repassivierungsverhalten des Stahls in den verschiedenen Elektrolyten von Einfluß sein

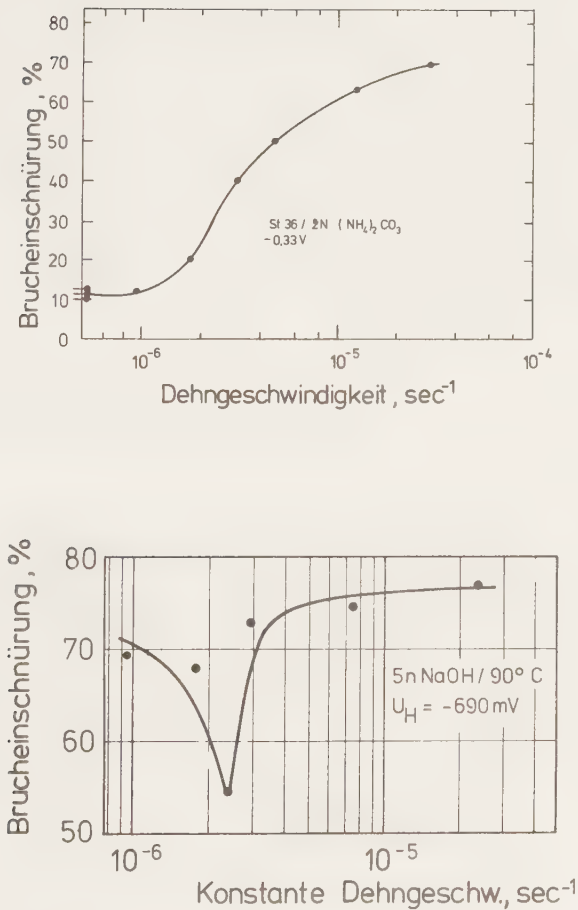


Abb. 85:

Einfluß des Prüfmediums auf die Abhängigkeit der SprK-Anfälligkeit von der Dehngeschwindigkeit

- St36/2 N (NH₄)₂CO₃, 70 °C, nach K.J. Kessler und E. Wendler-Kalsch (93)
- St36/5 N NaOH, 90 °C, nach F. Janecek und E. Wendler-Kalsch (103)

könnte. Gerade bei der Deutung des unteren Grenzwertes kritischer Dehngeschwindigkeiten wird vielfach dahingehend spekuliert (95), ist aber nicht nachgewiesen, daß die bei niedrigen $\dot{\epsilon}$ -Werten durch Abgleitvorgänge mit langsamer Bildungsgeschwindigkeit entstehenden aktiven Stellen an der deckschichtbehafteten Probenoberfläche durch einen schnelleren Repassivierungsvorgang für die Rißentstehung unwirksam werden. Da sich die Repassivierungsgeschwindigkeit des Stahls in den verschiedenen Angriffsmedien sicherlich unterscheidet, wäre damit rein qualitativ auch ein unterschiedlich hoher unterer Grenzwert kritischer Dehngeschwindigkeiten zu verstehen.

3.4.3 VERSUCHE MIT ZEITLICH KONSTANTER ZUGBELASTUNG

Nach unseren früheren Untersuchungen (93) kann am unlegierten Stahl in Ammoniumcarbonatlösung sowohl unter konstanter Dehngeschwindigkeit als auch zeitlich konstanter Last eine interkristalline SpRK ausgelöst werden und die Aussagekraft der beiden Prüfverfahren bezüglich des kritischen Potentialbereichs ist für dieses Korrosionssystem als gleichwertig anzusehen. Es gibt jedoch mehrere Hinweise, daß in Carbonat/Bicarbonatlösungen niedriglegierte Stähle unter Zugbeanspruchung mit einer konstanten Last weitgehend beständig gegen SpRK sind (90, 96). Zur Sicherstellung, ob durch die weniger SpRK-fördernde Carbonat/Bicarbonatlösung am unlegierten Stahl St36 überhaupt unter Versuchsbedingungen konstanter Zuglast SpRK ausgelöst werden kann, wurde zunächst eine Probe mit hoher Belastung nahe der Bruchfestigkeit getestet. Abb. 86 zeigt hierzu den Längsschliff einer bei $-0,43$ V mit $0,9 \sigma_B$ spannungskorrodierten Probe. Es besteht kein Zweifel, daß es sich bei diesem charakteristischen interkristallinen Riß um Spannungsrißkorrosion handelt. Nachdem sichergestellt war, daß auch am System St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) bei 70°C unter weniger scharfen konventionellen Prüfbedingungen grund-

sätzlich SpRK auftreten kann, wurde die Potentialabhängigkeit der SpRK unter diesen Prüfbedingungen untersucht. Dabei wurden die Proben jeweils mit 70% der Zugfestigkeit des Stahls, das entspricht der oberen Streckgrenze des Werkstoffs an Luft, beaufschlagt. Auch bei dieser geringeren Belastungshöhe war noch eine eindeutige interkristalline SpRK festzustellen. Die Anfälligkeit des Stahls ist jedoch unter diesen Versuchsbedingungen eindeutig geringer als bei der schärferen Prüfung mit konstanter Dehngeschwindigkeit und auch deutlich geringer als in Ammoniumcarbonatlösung. Während in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ beim Potentialwert maximaler Anfälligkeit unter Prüfung mit konstanter Last ($0,7 \sigma_B$) Standzeiten von nur 24 h zu verzeichnen waren (93), führten in der Carbonat/Bicarbonatlösung Prüfzeiten bis zu 30 Tagen im gesamten

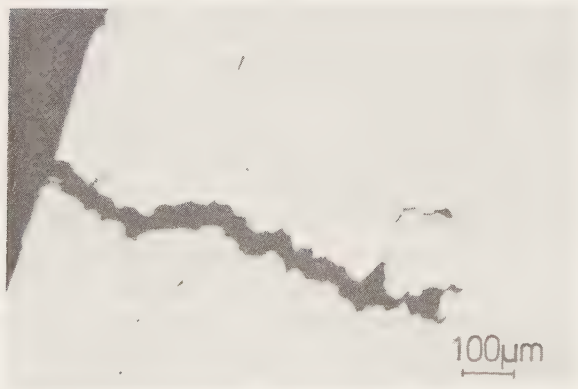


Abb. 86:

Interkristalliner Spannungskorrosionsriß im Stahl St36, entstanden unter konstanter Last ($0,9 \sigma_B$) bei $-0,44 \text{ V}$ in $1,5 \text{ N}$ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)

anfälligen Potentialbereich zu keinem Bruch der Proben. Zur Ermittlung des Potentialeinflusses sowie des unteren und oberen Grenzpotentials der SpRK in diesem Medium, wurden daher die nach einer Versuchsdauer von jeweils 7 Tagen auftretenden maximalen Rißtiefen herangezogen und mit der Eindringtiefe von unter Constant-Strain-Rate-Bedingungen entstandenen Sekundärrissen verglichen. Abb. 87 zeigt hierzu die Ergebnisse paralleler Tests im dynamischen und statischen Versuch für Potentialwerte in unmittelbarer Umgebung des unteren und oberen Grenzpotentials sowie ein Beispiel inmitten des kritischen Potentialbereiches. Nach diesen Befunden ergibt sich für beide Testmethoden ein analoger Einfluß des Elektrodenpotentials mit einer maximalen Anfälligkeit um ca. $-0,45$ V. Insbesondere aber hat die Art der mechanischen Beanspruchung des Stahls auch keinen Einfluß auf die Lage der kritischen Grenzpotentiale. Der anfällige Bereich für die interkristalline SpRK erstreckt sich unabhängig vom Untersuchungsverfahren für das vorliegende System St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) für 70°C von $-0,49$ V bis $-0,37$ V. Damit ist die Gleichwertigkeit der Aussagekraft der SpRK-Prüfverfahren mit konstanter Dehngeschwindigkeit und konstanter Last bezüglich der Ermittlung des kritischen Potentialbereichs der interkristallinen Rißbildung am unlegierten Stahl in Carbonatlösungen nicht nur auf die spezifische Ammoniumcarbonatlösung beschränkt, sondern gleichermaßen auch für die weniger SpRK-fördernden Carbonat/Bicarbonat zutreffend. Das Ausmaß der Anfälligkeit ist dagegen wohl von der Belastungsart abhängig und unter Constant-Straining-Bedingungen stets höher als unter Beanspruchung mit einer konstanten Last.

Wie die Schlifffbilder der Abb. 87 veranschaulichen, ist die Erscheinungsform der interkristallinen SpRK am unlegierten Stahl, unabhängig vom Prüfverfahren, durch das Auftreten zahlreicher Risse charakterisiert. An gekerbten Proben sollte daher durch die Spannungskonzentration vor der Kerbspitze das Wachstum von Einzelrissen begünstigt werden, was auch zutreffend ist. An einer mit makroskopischer Rille

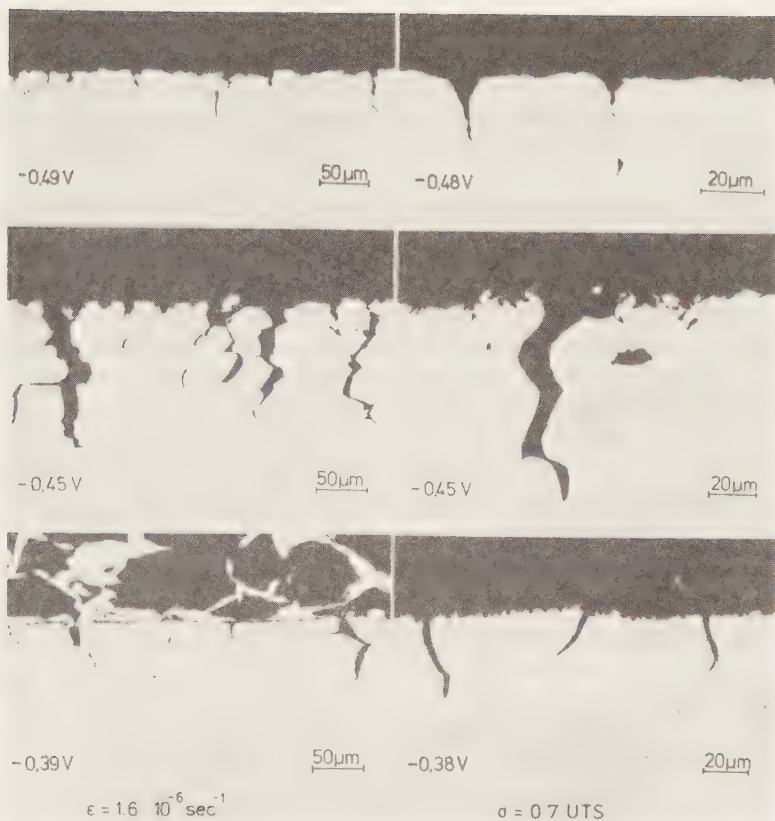


Abb. 87:

Vergleich der Prüfergebnisse mit konstanter Dehngeschwindigkeit und konstanter Last

$\dot{\epsilon} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ $\sigma = 0,7 \sigma_B$
a: -0,49 V d: -0,48 V
b: -0,45 V e: -0,45 V
c: -0,39 V f: -0,38 V

Prüfzeit: 7 Tage

a, d: nahe des unteren Grenzpotentials der SpRK

b, e: Potential maximaler SpRK-Anfälligkeit

c, f: nahe des oberen Grenzpotentials der SpRK

versehenen statisch beanspruchten Probe ist nach einer Prüfdauer von 12 Tagen ein verzweigter Einzelriß ohne jegliche Sekundärrisse außerhalb des Kerbbereichs entstanden, dessen Eindringtiefe merklich größer war als an glatten ungekerbten Proben (Abb. 88). Dieser Befund zeigt, daß auch durch die Erhöhung der Verformungsvorgänge in lokalen Probenbereichen die SpRK-Vorgänge beschleunigt werden. Die weitgehende Beständigkeit höherfester niedriglegierter Röhrenstähle in Carbonat/Bicarbonatlösungen unter konventioneller Prüfung mit konstanter hoher Zuglast bzw. konstanter Verformung an glatten ungekerbten Proben und die Anfälligkeit an gekerbten bzw. mit konstanter Dehngeschwindigkeit verformten Proben, ist nach den obigen Befunden vermutlich nicht nur auf die spezifische Art der Prüflösung, sondern meines Erachtens auch auf den Legierungseinfluß und das unterschiedliche Verformungsverhalten der höherfesten Stähle zurückzuführen. Untersuchungen an niedriglegierten Stählen verschiedener Legierungszusätze und unterschiedlicher Festigkeitseigenschaften sind zur Klärung dieser Einflüsse in Zusammenarbeit mit anderen Forschungsstellen in Angriff genommen worden.



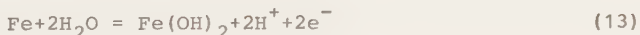
Abb. 88:

Interkristalliner Spannungskorrosionsriß im gekerbten Stahl St36 in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) bei -0,4 V

3.5 Einfluss der Art und Morphologie der oxidischen Deckschichten auf die Spannungsrisskorrosion

3.5.1 GALVANOSTATISCHE UNTERSUCHUNG DER DECKSCHICHTEN-BILDUNG

Zur Klärung, warum sich die interkristalline SpRK des Systems St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) nur auf einen schmalen kritischen Potentialbereich von -0,49 bis -0,37 V erstreckt, wurde das elektrochemische Verhalten des vorliegenden Korrosionssystems hinsichtlich seiner deckschichtbildenden Eigenschaften näher untersucht. Dazu wurden galvanostatische Versuche durchgeführt, die zum besseren Vergleich mit vorliegenden thermodynamischen Daten, zunächst auf Raumtemperatur beschränkt wurden. Ausgehend von einer aktiven Stahlelektrode durchläuft das Elektrodenpotential unmittelbar nach Aufprägen eines anodischen Stromes ein schwach ausgeprägtes Potentialplateau bei -0,6 V und stellt sich bei nicht allzuhohen Stromdichten ($< 7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) auf einen stationären Wert von ca. -0,47 V ein (Abb. 89 a). Durch Vergleich mit thermodynamischen Daten (104, 105) läßt sich die instationäre Zwischenreaktion der Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$, entsprechend der Reaktionsgleichung



$$\epsilon = -0,047 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\epsilon = -0,608 \text{ V für pH } 9,5 ,$$

zuordnen. Beim stationären Potentialniveau von ca. -0,47 V überzieht sich die Elektrode nach langer Polarisationsdauer mit einer schwarzen Oberflächenschicht, was vermuten läßt, daß nun die Ausbildung einer Magnetitschicht erfolgt. Allein aufgrund galvanostatischer Messungen läßt sich nicht entscheiden, ob die Magnetitbildung, entsprechend der Reaktion

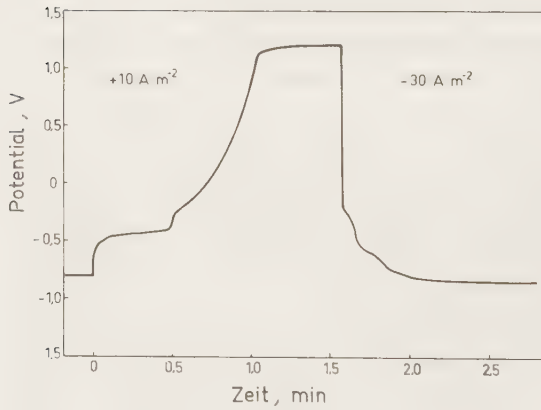
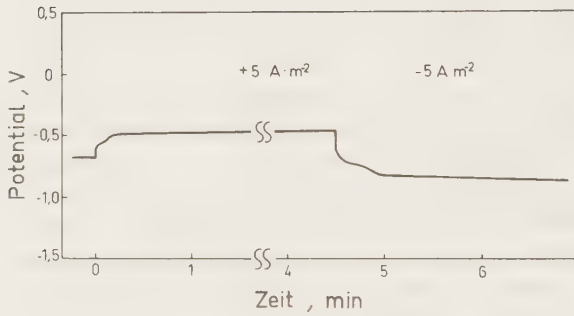
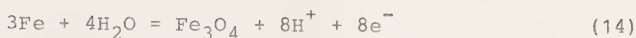


Abb. 89:

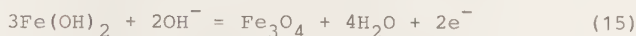
Galvanostatische Lade- und Entladekurven des Systems
St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) mit unterschiedlichen Polari-
sationsstromdichten bei 25 °C



$$\varepsilon = -0,085 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\varepsilon = -0,646 \text{ für pH } 9,5$$

erfolgt, oder wie von Macdonald (105) angenommen, durch eine Autoxydation des instabilen Hydroxids, entsprechend der Reaktionsgleichung



$$\varepsilon = -0,198 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\varepsilon = -0,759 \text{ V für pH } 9,5$$

entsteht. Die letztere Reaktion würde nach einem Vergleich des errechneten Gleichgewichtspotentials mit der gemessenen Potentialstufe mit einer beträchtlichen Überspannung ablaufen. Nach rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen potentiostatisch polarisierter Stahlelektroden können Magnetitkeime, je nach Elektrodenpotential, sowohl auf der blanken Stahloberfläche als auch auf einer Hydroxid-Primärschicht aufwachsen (Abb. 90), was im Prinzip beide Reaktionsgleichungen zuläßt. Dieser experimentelle Befund steht in Einklang mit früheren elektrochemischen Untersuchungen von Frumkin (106) und Salkind (107), wonach $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und Fe_3O_4 die anfänglichen Oxydationsprodukte von Eisen in schwach alkalischer Lösung darstellen.

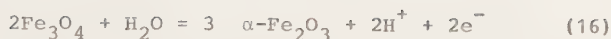
Beim Aufprägen höherer anodischer Polarisationsstromdichten wird eine weitere Potentialstufe bei ca. $-0,29 \text{ V}$ durchlaufen (Abb. 89 b). Anschließend steigt das Potential weitgehend proportional der Zeit bis in das Gebiet der Sauerstoffentwicklung an und erreicht dort einen stationären Wert. Thermodynamisch käme beim Potentialplateau bei $-0,29 \text{ V}$ eine Autoxydation von Fe_3O_4 in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, entsprechend der Reaktion



Abb. 90:

Langzeit-Magnetitbildung auf der aktiven Stahloberfläche
(a) bzw. einer Hydroxid-Primärschicht (b)

a. -0,59 V b. -0,6 V



$$\varepsilon = +0,240 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\varepsilon = -0,32 \text{ V für pH } 9,5$$

in Frage (108). Da aber in der zugehörigen Entladekurve ein entsprechendes Reduktionsniveau gemessen wird, würde hierbei wiederum Fe_3O_4 entstehen, das im weiteren $\varepsilon = f(t)$ -Verlauf der Reduktionskurve zwangsläufig zu einer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ -Reduktion führen müßte, was aber experimentell nicht beobachtet wird. Statt dessen wird ein Reduktionsniveau gemessen (-0,65 V), das trotz höherer Reduktionsstromdichte ($30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) und des damit verbundenen höheren Polarisationsbetrages positiver liegt als das mit geringerer Reduktionsstromdichte ($5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) gemessene Niveau der Magnetitreduktion (-0,75 V), und daher eher vermuten läßt, daß hierbei $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu Fe reduziert wird. Zur exakten Ermittlung der maßgeblichen Potentialwerte war es erforderlich, diese mit höherer Empfindlichkeit zu messen als dies bei den Ergebnissen der Abb.89 geschehen ist.

Die experimentellen Befunde der anodischen Lade- und kathodischen Entladekurven stehen jedoch in völligem Einklang, wenn man bei der Potentialstufe um ca. -0,29 V die Reaktion



$$\varepsilon = +0,271 - 0,059 \text{ pH}$$

$$\varepsilon = -0,290 \text{ für pH } 9,5$$

annimmt (109). Diese Annahme ist insofern möglich, als bei galvanostatischen Einschaltmessungen ohnedies zunächst $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entsteht und das Potentialplateau der Magnetitbildung rasch durchlaufen wird und zu keiner geschlossenen Magnetitschicht führt. Bei der galvanostatischen Reduktion von FeOOH entsteht wiederum $\text{Fe}(\text{OH})_2$, das im weiteren Polarisationsverlauf zu metallischem Fe reduziert wird, was in einem entsprechenden Potentialniveau angezeigt wird, das deutlich weniger negativ liegt als das $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ -Niveau (vgl. Abb. 89 a und b). Nach neueren Untersuchungen von Schreiber-Guzman (109) kann, aufgrund potentiodynamischer Untersuchungen an den Systemen $\text{Fe}/0,1 \text{ N KOH}$, $0,1 \text{ N KOH} + 0,6 \text{ N K}_2\text{SO}_4$ und $0,01 \text{ N KOH} + 0,66 \text{ N K}_2\text{SO}_4$, ebenfalls eine Elektrooxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu FeOOH bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angenommen werden.

Parallele Untersuchungen bei 70°C , der Prüftemperatur der SprK, führten zu analogen Ergebnissen, wobei die gemessenen Potentialstufen für die einzelnen Elektrodenreaktionen um ca. 50-70 mV zu negativeren Werten verschoben sind.

Im Hinblick auf einen eventuellen unterschiedlichen Einfluß der Deckschichtenart auf das SprK-Verhalten des Stahls in Carbonat/Bicarbonatlösung ist von Interesse, die für die verschiedenen stationären Oxydationsprodukte maßgeblichen Potentialbereiche genauer abzugrenzen und die chemische Zusammensetzung der unter stationären Bedingungen entstehenden Produkte zu bestimmen. Dabei gilt es insbesondere zu berücksichtigen, inwieweit die unter galvanostatischen Bedingungen gefundenen instationären $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Produkte an Bedeutung verlieren. Zur Klärung dieser Frage wurden galvanostatische Reduktionsversuche an zuvor unter potentiostatischen Bedingungen, bei definierten Elektrodenpotentialen, vorpolari-

sierten Elektroden bei 70 °C durchgeführt. Dabei lassen sich aus dem Potentialwert des zeitlich ersten Reduktionsniveaus im kathodischen Potential-Zeitverlauf Rückschlüsse auf das potentiostatisch entstandene stationäre Reaktionsprodukt ziehen. Da nach einer hinreichend langen potentiostatischen Vorpolarisation (z.B. 1 h) innerhalb des gesamten kritischen SpRK-Bereiches stets ein Reduktionsniveau gemessen wird, das unter Berücksichtigung der Überspannung dem Gleichgewichtspotential einer Fe/Fe₃O₄-Elektrode entspricht, kann wiederum auf eine Magnetitbildung im SpRK-Bereich geschlossen werden. Das Ruhepotential stellt sich nach einer entsprechenden potentiostatischen Vorpolarisation demzufolge solange auf den Wert einer Magnetitelektrode ein, bis die Schichtdicke soweit abgebaut ist, um den Potentialwert einer Fe/Fe₃O₄-Elektrode anzunehmen (Abb. 91). Bemerkenswert ist, daß nach einer Vorpolarisation beim unteren kritischen

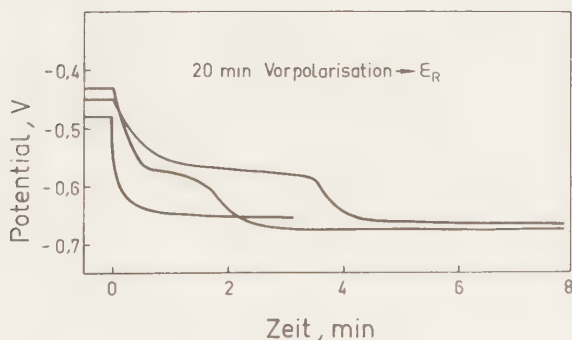


Abb. 91:

Ruhepotential-Zeitverlauf nach einer potentiostatischen Vorpolarisation des Stahls im SpRK-Bereich der Carbonat-Bicarbonatlösung bei 70 °C

Grenzpotehtial der SpRK ($-0,48$ V in Abb. 91) rasch der Potentialwert einer $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Elektrode erreicht wird, was sich durch eine weniger dichtschießende Magnetitschicht bei diesem Grenzpotehtial und darunter deuten läßt.

Bei einer potentiostatischen Vorpolarisation unmittelbar oberhalb des oberen kritischen Grenzpotehtials der SpRK wird in der galvanostatischen Reduktionskurve, neben dem wiederum auftretenden ausgeprägten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ -Reduktionsniveau, zusätzlich bei einem wesentlich anodischeren Potentialwert ein gewisser

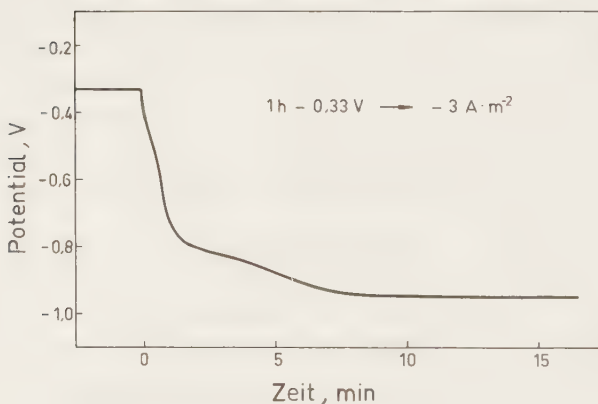


Abb. 92 a:

Galvanostatische Reduktionskurve nach potentiostatischer Vorpolarisation unmittelbar oberhalb des SpRK-Bereichs. St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), 70 °C

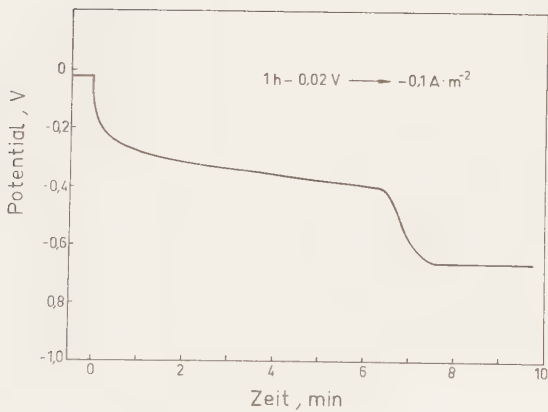
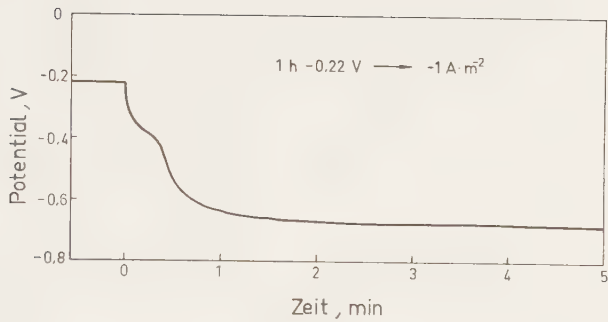


Abb. 92 b und c:

Galvanostatische Reduktionskurven nach potentiostatischer Vorpolarisation deutlich oberhalb des SprK-Bereichs

Haltepunkt registriert (Abb. 92 a). Dieser Haltepunkt äußert sich bei höherer anodischer Vorpolarisation in einer deutlichen Potentialstufe bei ca. $-0,37$ V (Abb. 92 b und c) und zeigt die Reduktion von γ -FeOOH zu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ an. Im weiteren Verlauf der Potential-Zeitkurve erfolgt wiederum die Reduktion von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu metallischem Eisen. Zur Unterscheidung derjenigen Potentialstufe, die einerseits bei einer Vorpolarisation oberhalb des SpRK-Bereiches nach erfolgter $\text{FeOOH}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Umwandlung zur $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Reduktion führt, und andererseits nach Vorpolarisation im SpRK-Bereich eine $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ -Reduktion bewirkt, war wiederum eine Registrierung der maßgeblichen Potentialwerte mit hoher Empfindlichkeit erforderlich.

Am Beispiel einer bei jeweils $-0,22$ V potentiostatisch vorpolarisierten Stahlelektrode, wurde durch Reduktionsversuche mit unterschiedlich hohen kathodischen Strömen der Polarisationsbetrag durch Extrapolation auf $i = 0$ eliminiert (Abb. 93). Eine derartige Auswertung zeigt, daß die erhaltenen Gleichgewichtspotentiale unter Berücksichtigung der Versuchstemperatur von 70°C sehr gut mit der Annahme übereinstimmen, daß das unter stationären potentiostatischen Bedingungen entstehende γ -FeOOH über $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu metallischem Eisen reduziert wird. Auch das Ruhepotential stellt sich nach einer potentiostatischen Vorpassivierung des Stahles oberhalb des kritischen SpRK-Bereichs zunächst auf eine ausgeprägte Potentialstufe ein, deren Länge von der Dauer und Höhe der Vorpolarisation abhängt und deren Potentialwert um ca. $-0,3$ V positiver liegt als bei einer Vorpolarisation im SpRK-Bereich. Innerhalb dieses Potentialniveaus sinkt der wahre Potentialwert ganz allmählich ab, um nach Erreichen von ca. $-0,35$ V - dieser Wert entspricht exakt dem oberen Grenzpotential der SpRK - abrupt auf das Gleichgewichtspotential einer $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Elektrode abzufallen.

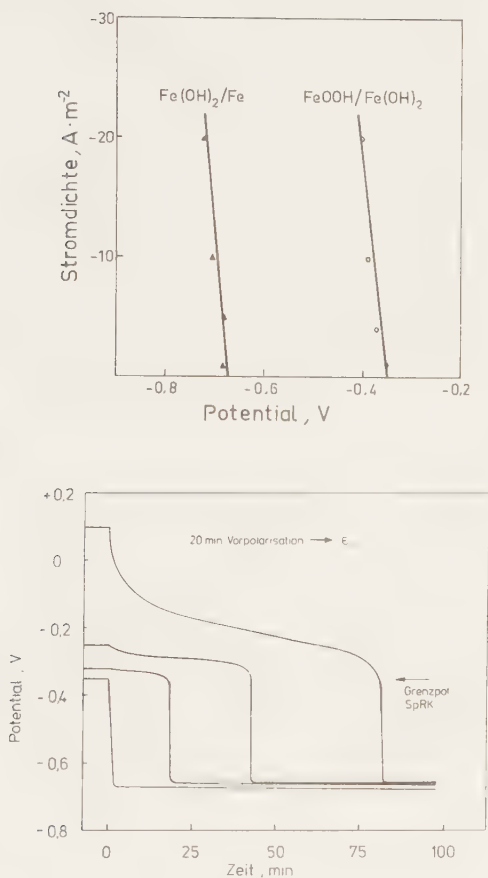


Abb. 93:

- Ermittlung der Gleichgewichtspotentiale der nach einer potentiostatischen Vorpolarisierung bei $-0,22 \text{ mV}$ ablaufenden Reduktionsreaktionen
- Ruhepotential-Zeitverläufe nach potentiostatischer Vorpolarisierung bei unterschiedlichen Potentialen oberhalb des SpRK-Bereichs
 $\text{St36/1,5 N (Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$, 70°C

Aufgrund der galvanostatischen und potentiostatisch/galvanostatischen Untersuchungsergebnisse scheint gesichert, daß nach Überschreiten des oberen kritischen Grenzpotentials der SpRK ein Passivoxid entsteht, das sich in seiner chemischen Zusammensetzung von der im SpRK-Bereich entstehenden Oberflächenschicht unterscheidet. Dieser Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der beiden betreffenden Oxide läßt sich auch durch Messungen an einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode nachweisen. Abb. 94 zeigt hierzu eine galvanostatische anodische Ladekurve ($\epsilon_s = f(t)$) an einer rotierenden Stahl-Scheibenelektrode mit einem ausgeprägten Potentialplateau der Magnetitbildung und dem abrupten Potentialsprung beim oberen Grenzpotential der SpRK (-0,35 V). Der

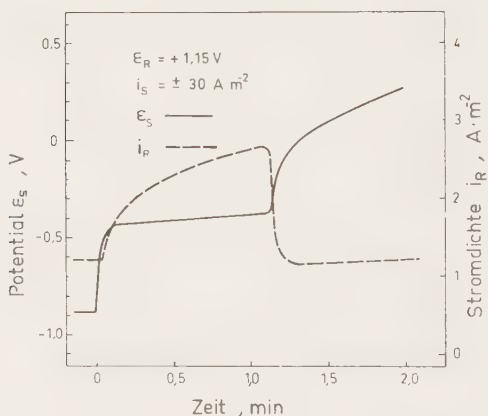


Abb. 94:

Untersuchungen mit der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode zur Ermittlung des Oxydationszustandes der in Lösung gehenden Eisenionen

zugehörige Ringstrom i_R bei einem Ringpotential ϵ_R , das es gestattet Fe^{2+} zu Fe^{3+} aufzuoxydieren, erreicht nur im kritischen Potentialbereich der SpRK positive Werte. Unmittelbar nach Überschreiten des oberen kritischen Grenzpotentials der SpRK wird der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Oxydationsstrom Null und zeigt damit an, daß das Eisen jetzt ausschließlich dreiwertig in Lösung geht. Dieser Befund bestätigt wiederholt, daß die SpRK-Beständigkeit des Systems St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) durch ein Oxid hervorgerufen wird, das einen höheren Oxydationszustand aufweist als dasjenige im Anfälligkeitsbereich. Die elektrochemischen Untersuchungen sprechen für die Ausbildung von Fe_3O_4 im SpRK-Bereich und von $\gamma\text{-FeOOH}$ oberhalb dieses Bereiches. Nach den vorliegenden Ergebnissen bleibt jedoch ungewiß, ob durch Dehydratation des entstehenden $\gamma\text{-FeOOH}$ -Produktes während Alterungseffekten möglicherweise $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entsteht, entsprechend



Derartige Alterungseffekte wurden für Eisen in verschiedenen Elektrolyten, unter anderem aufgrund von Röntgendiffraktometrieuntersuchungen, angenommen (105, 110, 11, 112). Als gesichert gilt jedoch, daß das entstehende Passivoxid, ob in Form von $\gamma\text{-FeOOH}$ oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ den Stahl vor gleichmäßiger Korrosion und Spannungsrißkorrosion in Carbonatlösungen schützt.

3.5.2 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER DECKSCHICHTENMORPHOLOGIE

Am System St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)-Lösung ist unter potentiostatischen Bedingungen nach Überschreiten des Passivierungspeaks mit einsetzender Deckschichtbildung zu rechnen. In diesem Potentialbereich bildet sich jedoch selbst nach langer Polarisationsdauer noch keine geschlossene oxidische

Deckerschicht aus. Die Schichtbildung beschränkt sich vielmehr auf einzelne bevorzugte Keimstellen der aktiven Stahloberfläche. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer bei $-0,54$ V korrodierten Stahlprobe veranschaulicht das Entstehen einzelner dreidimensionaler Keime einsetzender Deckerschichtbildung mit gewissen Einlagerungen kristalliner Carbonatniederschläge (Abb. 95 a). Die kubische Struktur der Oxidkeime läßt auf eine Magnetitbildung schließen und bestätigt somit die mit elektrochemischen Untersuchungen gewonnene Aussage, daß es sich beim anfänglichen stationären Oxydationsprozeß um Fe_3O_4 handelt. Erst mit zunehmender Polarisationsdauer und steigender anodischer Polarisierung ist ein Verdichten der Magnetitkeime zu einer mehr oder weniger geschlossenen Oberflächenschicht zu beobachten (Abb. 95 b).

Eingehende Untersuchungen der Deckschichtenmorphologie bei $-0,5$ V - das ist dasjenige Potential, bei dem unter galvanostatischer Polarisierung stets ein Potentialniveau auftritt, das die Umwandlung von $Fe(OH)_2$ zu Fe_3O_4 vermuten läßt - haben ergeben, daß die Frobenoberfläche nun stets mit einer primären Grundschicht bedeckt ist, auf der die mehrdimensionalen Magnetitkeime aufwachsen (Abb. 96 a). Die vermutlich hydroxische Primärschicht scheint für den unmittelbar unterhalb des Spitz-Bereiches auftretenden Lochfraß bzw. für die an formverzerrten Proben entstehenden transkristallinen Oberflächenrisse verantwortlich zu sein. Jedenfalls lassen sich lochähnliche Ankerstellen nur in Oberflächenbereichen, die mit dieser Primärschicht bedeckt sind, beobachten (Abb. 96 b). Mit zunehmender anodischer Polarisierung verdichten sich die Magnetitkeime, die nunmehr ausschließlich aus mehrdimensionalen, mehr oder weniger kugelförmigen Produkten bestehen, zu einem geschlossenen massiven Magnetitbelag (Abb. 97 a). Durch stärkere Vergrößerung läßt sich jedoch zeigen, daß die mehrdimensionalen Magnetitkeime stets aus einzelnen kristallinen Kristallen aufgebaut sind (Abb. 97 b). Geschlossene



Abb. 95:

- a. Einsetzende Deckschichtbildung in Form dreidimensionaler Magnetitkeime mit zusätzlichen Carbonateinlagerungen (-0,59 V, 4,5 h)
- b. Ausbildung einer geschlossenen Deckschicht durch Verdichten der Magnetitkeime mit zunehmender anodischer Polarisationshöhe und Polarisationsdauer (-0,55 V, 72 h)

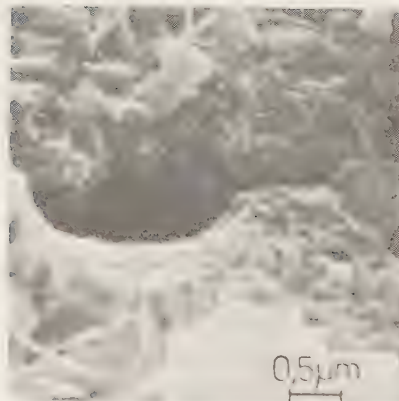


Abb. 96:

Erscheinungsform der unmittelbar unterhalb des SpRK-Bereichs entstehenden Oberflächenschicht, St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), 70 °C

- a. Aufwachsen mehrdimensionaler Magnetitkeime auf der Primärschicht (-0,5 V)
- b. Primärschicht mit Lochfraßerscheinungen (-0,5 V)



Abb. 97:

- a. Ausbildung einer geschlossenen massiven Magnetitschicht durch Verdichten mehrdimensionaler Keime (-0,45 V, 73 h)
- b. Aufbau der mehrdimensionalen Magnetitkeime aus einzelnen kubischen Kristallen (-0,5 V)

Magnetitschichten unterbinden allmählich den Lochfraß und führen unter mechanischer Zugbeanspruchung zu einem lokalen Korrosionsangriff in Form einer interkristallinen Rißbildung.

Aufgrund der beobachteten Entstehungsphasen der Magnetitschicht muß geschlossen werden, daß es sich um keinen direkten Oxydationsvorgang des Eisens im Gitterverband des Metalls handelt, sondern vielmehr um ein Ausfällen entstehender Oxydationsprodukte auf der Metalloberfläche. Ein derartiger "dissolution-precipitation" Mechanismus wurde aufgrund elektrochemischer Untersuchungen über die Deckschichtenbildung des Eisens in verschiedenen korrosiven Lösungen schon wiederholt angenommen (105, 110, 113, 114), ist aber bislang rein phänomenologisch nicht nachgewiesen worden.

Im kritischen Potentialbereich der SpRK entstehen kontinuierliche bis zu mehrere μm dicke Magnetitschichten. Als Charakteristikum dieser Schichten ist rein phänomenologisch festzustellen, daß sie selbst im mechanisch unbeanspruchten Zustand im gesamten kritischen Potentialbereich starke Störungen bzw. Deckschichtrisse längs zahlreicher Korngrenzen aufweisen, während die Kornflächen durch einen weitgehend homogenen Oxidfilm geschützt sind (Abb. 98). Nach diesem experimentellen Befund stellt sich zwangsläufig die Frage, ob die mit Carbiden belegten Korngrenzen von vorneherein deckschichtfrei bleiben, oder aber nach Ausbildung der massiven, bis zu mehreren μm dicken Oberflächenbeläge längs Korngrenzen bevorzugt aufreißen. Diese Frage kann nach den bisherigen Befunden noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Aufgrund der vorangehend dargelegten Ergebnisse, daß die Oberflächenschicht durch ein Ausfällen von Oxydationsprodukten zustande kommt, und daher nicht orientierungsabhängig auf den Kristallflächen aufwächst, sollte es keinen Grund für ein bevorzugtes Aufreißen der Oberflächenschicht in Korngrenzenbereichen geben und eher für ein Unterbinden entstehender Oxidkeime in Korngrenzenbereichen, in denen eine Carbidanreicherung



Abb. 98:

Erscheinungsform der Magnetitschicht im Potentialbereich
der SpRK mit Deckschichtstörungen längs Korngrenzen
a. -0,39 V, 72 h b. -0,43 V, 72 h

vorliegt, ankommen. Andererseits veranschaulicht die raster-elektronenmikroskopische Aufnahme der Abb. 99 sehr deutlich, daß im Potentialbereich der SpRK, innerhalb der Perlitbereiche nicht etwa der lamellare, in Form von Platten eingelager-te schlechter passivierbare Zementit bevorzugt angegriffen wird, sondern vielmehr die umgebenden Ferritbereiche vorzugs-weise korrodieren. Auf die Korngrenzen übertragen, die beim vorliegenden Stahl niedrigen C-Gehaltes, ebenfalls höhere Carbidanteile aufweisen, sollte daher ein bevorzugter Korro-sionsangriff der Ferritbereiche in unmittelbarer Umgebung der Carbidteilchen zu erwarten sein, was zu unangegriffenen Korngrenzenstegen, wie sie in Abb. 98 b dargestellt sind, führen kann. Hinsichtlich der Deckschichtgräben längs Korngrenzen würde dieser Befund dafür sprechen, daß der be-

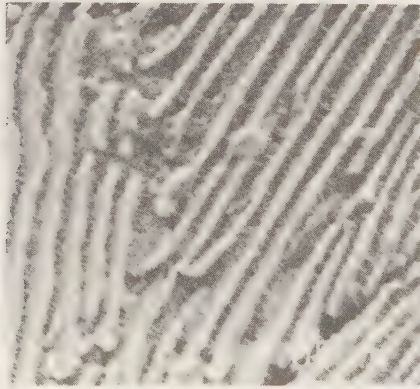


Abb. 99:

Bevorzugter Korrosionsangriff des Ferrits in Perlitberei-chen im Potentialbereich der SpRK

vorzugte Angriff der zementitnahen Ferritbereiche während der Deckschichtbildungsphase zu gestörten Oxidbereichen führt.

Andererseits veranschaulichen die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Abb. 100, daß der Korrosionsangriff und die damit verbundene Deckschichtbildung in Abhängigkeit von der Orientierung der Kristallite unterschiedlich schnell voranschreitet und zu unterschiedlichen Dicken der Magnetitschicht auf den einzelnen Kristalliten führt. Obwohl das entstehende Oxid keineswegs orientiert aufwächst, ist dennoch nicht völlig auszuschließen, daß beim Aneinandergrenzen von oxidischen Deckschichten stark unterschiedlicher Dicke, die natürlich von der Orientierungsbeziehung der aneinandergrenzenden Kristallite abhängt, die Schichten in den Korngrenzenbereichen mehr oder weniger stark aufreißen können. Für diese Annahme spricht der experimentelle Befund, daß nicht alle Korngrenzen Oxidrisse und nicht in gleicher Stärke aufweisen.

Wesentlich im Hinblick auf die SpRK ist jedoch der Befund, daß nach Erreichen des oberen kritischen Grenzpotentials der SpRK bei ca. $-0,35$ V die Deckschichtrisse längs Korngrenzen sukzessive verschwinden (Abb. 101 a). Dieses Verhalten ist auf die Ausbildung des nun entstehenden Passivoxids zurückzuführen, das nach elektrochemischen Untersuchungen aus γ -FeOOH bzw. γ -Fe₂O₃ besteht. Nach Erreichen vollständiger Passivität wird jeglicher Korngrenzenangriff unterbunden und nur noch ein geringer bevorzugter Korrosionsangriff in Perlitbereichen beobachtet (Abb. 101 b). Aber gerade entgegengesetzt dem bevorzugten Korrosionsangriff des Ferrits in Perlitbereichen im Potentialbereich der Magnetitbildung, tritt im Potentialbereich der wahren Passivität des Stahls in Carbonat/Bicarbonatlösung ein bevorzugter Korrosionsangriff der Fe₃C-Lamellen auf. Dieses Verhalten läßt sich dahingehend deuten, daß Fe₃C in Abhängigkeit vom

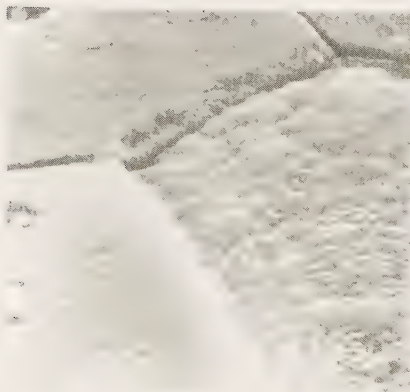
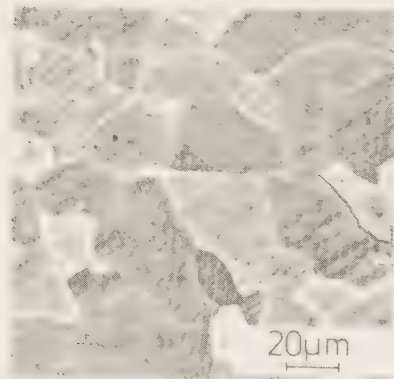


Abb. 100:

Licht- und rasterelektronenmikroskopische Erscheinungsform der Magnetitschicht mit unterschiedlicher Oxiddicke auf den einzelnen Kristalliten, -0,39 V, 72 h



Abb. 101:

Sukzessive Abnahme der Oxidgräben längs Korngrenzen mit zunehmender anodischer Polarisierung oberhalb des SpRK-Bereichs

a. -0,3 V

b. -0,25 V

Elektrodenpotential edler oder unedler als der Ferrit sein kann. Ein analoges Verhalten kann aufgrund von Stromdichte-Potentialkurven an Stahl und reiner Carbidelektroden in stark alkalischer Lösung angenommen werden (3).

3.6 Untersuchungen zur Rissentstehung

In weiteren Untersuchungen soll geklärt werden, welche Vorgänge maßgeblich die Rißentstehung bestimmen und insbesondere welchen Einfluß mechanische Spannungen, Dehnungen bzw. Dehngeschwindigkeiten auf den Initialvorgang der SpRK unlegierter Stähle in carbonathaltigen Angriffsmedien ausüben. Da das eigentliche Rißwachstum unabhängig von der Prüfung mit einer konstanten Dehngeschwindigkeit bzw. mit einer zeitlich konstanten Zuglast stets unter Bedingungen langsamer dynamischer Dehnung des Werkstoffs stattfindet, stellt sich die Frage, ob auch für die Rißentstehung Bedingungen kritischer Dehngeschwindigkeiten erfüllt sein müssen, oder ob es hierbei vordergründig eher auf die erreichte Verformungshöhe des Werkstoffs ankommt, oder aber reine Zugspannungen ohne jegliche weitere Verformung des Stahls ausreichen, um einen wachstumsfähigen Spannungskorrosionsriß zu erzeugen. Darüber hinaus ist von Interesse zu klären, welche Bedeutung den oxidischen Deckschichten bei der mechanischen Beanspruchung des Stahls hinsichtlich der Rißentstehung zukommt.

3.6.1 VERSUCHE ZUR DEHNUNGSINDUZIERTEN RISSENTSTEHUNG

Das Auftreten von SpRK am unlegierten Stahl St36 in Ammoniumcarbonat- und Alkalicarbonat/Bicarbonatlösungen unter Beanspruchungsbedingungen niedriger konstanter kritischer Dehngeschwindigkeiten ist in Abschnitt 3.4.1 dargelegt worden. Ungeklärt blieb dabei, ob langsame kritische Dehnungen des Werkstoffs eine notwendige Voraussetzung für die SpRK und insbesondere für die Rißentstehung darstellen.

Diese Frage ist insofern berechtigt, als beispielsweise am System St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) bei Versuchen mit zeitlich konstanter Last erst ab Zugspannungen in der Größenordnung der oberen Streckgrenze SprK ausgelöst werden konnte und bei dieser Beanspruchungshöhe langsame Fließvorgänge im Werkstoff nicht auszuschließen sind. Unter diesem Gesichtspunkt war von Interesse zu prüfen, welche Werte die Dehngeschwindigkeit des Stahls unter Beanspruchung mit einer zeitlich konstanten Last annehmen kann und in welchem Verhältnis diese zu den kritischen Dehngeschwindigkeiten im Constant-Strain-Rate-Versuch stehen. Dazu wurde das Kriechverhalten des Stahls St36 in einer 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)-Lösung bei 70 °C und einem kritischen Potentialwert von -0,45 V nach Beaufschlagung der Probe mit einer zeitlich konstanten Last oberhalb der Fließgrenze, was nachweislich zu SprK führt, untersucht (Abb. 102). Unmittelbar nach Lastaufgabe treten im Anschluß an die Belastungsdehnung, die mit hoher Dehngeschwindigkeit des Werkstoffs abläuft und nicht registriert wurde, Kriechgeschwindigkeiten des Stahls auf, deren Zeitabhängigkeit in Abb. 102 dargestellt ist. Hiernach sinkt die relative, auf die Ausgangslänge der Probe bezogene, Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ von einem hohen Anfangswert nach einem Gesetz der Form $\epsilon \sim t^{-m}$ mit der Zeit t zu kleinen Werten ab. Diese Gesetzmäßigkeit zeigt, daß es sich entsprechend der niedrigen Versuchstemperatur um ein bloßes Übergangskriechen handelt.

Im Hinblick auf die SprK führen diese experimentell gewonnenen Ergebnisse zur wesentlichen Erkenntnis, daß beim Kriechen des Weichstahls St36 in der Carbonatlösung über viele Stunden Dehngeschwindigkeiten auftreten, die den kritischen, rißauslösenden Dehngeschwindigkeiten im Constant-Strain-Rate-Versuch entsprechen (vgl. hierzu Abb. 84). Unter der vorläufigen hypothetischen Annahme, daß auch für die Rißentstehung möglicherweise kritische Dehngesch-

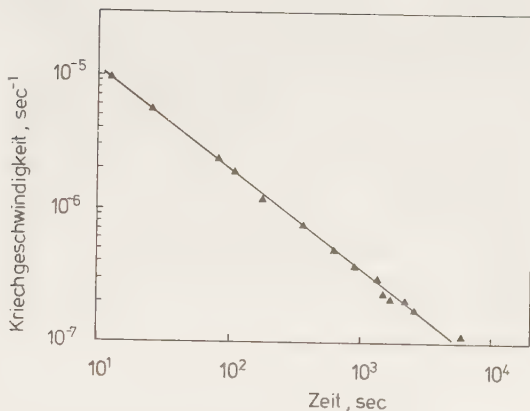


Abb. 102:

Zeitabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit des Stahls St36 in 1,5 N (Na₂CO₃+NaHCO₃), 70 °C, -0,45 V, nach Belastung mit 0,7 σ_B

schwindigkeiten erreicht werden müssen, ist somit nicht verwunderlich, daß beim vorliegenden Korrosionssystem auch bei Versuchen mit einer zeitlich konstanten Last, nach Überschreiten der unteren kritischen Grenzspannung in Höhe der oberen Streckgrenze, SpRK auftreten kann. Andererseits ist damit natürlich noch nicht erwiesen, ob für den Initialvorgang der SpRK notwendigerweise Verformungsvorgänge mit einer endlichen Geschwindigkeit ablaufen müssen.

Nach den vorliegenden experimentellen Befunden bleibt daher zunächst ungeklärt, ob die Entstehung eines wachstumsfähigen Spannungskorrosionsrisses ursächlich durch die Einwirkung kritischer Dehngeschwindigkeiten oder aber durch die zusätzliche oder alleinige Wirkung der dabei erreichten Verformungshöhe des Werkstoffs bewirkt wird, etwa in dem Sinne, daß durch die plastische Verformung des Stahls, die schützende Oxidschicht durch Gleitvorgänge örtlich aufreißt und den für den Initialvorgang der SpRK erforderlichen örtlichen Korrosionsangriff hervorrufen kann. Grundsatzuntersuchungen über einen unterschiedlichen Einfluß dieser beiden mechanischen Parameter auf die Rißentstehung liegen bislang nicht vor. Prinzipiell ließe sich die Voraussetzung einer merklichen plastischen Formänderung des Werkstoffs für die Rißentstehung ausschließen, wenn man die Versuche mit einer kritischen Dehngeschwindigkeit auf den Elastizitätsbereich des Stahls beschränkt. Eine hinreichende Versuchsdauer unter Bedingungen kritischer Dehngeschwindigkeiten läßt sich dabei durch eine zyklische Beanspruchung des Werkstoffs im Elastizitätsbereich realisieren. Die Abbildungen 103 und 104 zeigen hierzu Beispiele für die Korrosionssysteme $\text{St36/1,5 N (Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ bzw. $2 \text{ N (NH}_4)_2\text{CO}_3$, wobei der Stahl jeweils mit einer kritischen Geschwindigkeit im elastischen Bereich zyklisch belastet und entlastet wurde. Diese Befunde führen zur Erkenntnis, daß für die Rißentstehung in beiden Prüflösungen keine meßbare makroskopische plastische Verformung des Stahls erforderlich ist, und unter der alleinigen Einwirkung einer kritischen Dehngeschwindigkeit wachstumsfähige Risse entstehen können, deren Rißlänge maßgeblich von der Beanspruchungsdauer abhängt. Wie die Ergebnisse der Abbildungen 103 und 104 veranschaulichen, ist bereits eine einmalige Beanspruchung des Stahls mit einer kritischen Dehngeschwindigkeit bis über die für 70°C maßgebliche untere Streckgrenze ausreichend, um wachstumsfähige Spannungskorrosionsrisse zu erzeugen. Auch bei dieser Ver-

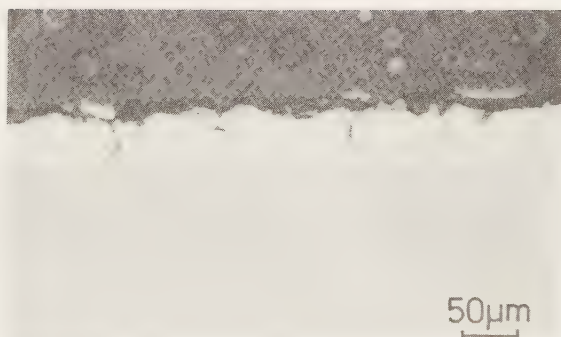
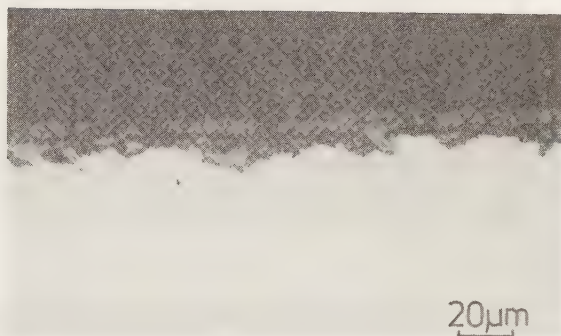


Abb. 103:

Zyklische Lastwechselversuche im Elastizitätsbereich des Stahls St36 in 2 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bei $-0,33$ V mit $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $|\dot{\epsilon}| = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$

- a. 1/2 Zyklus zwischen 0 und $214 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$
(0 bis $0,9 \sigma_{\text{SO}}$ bzw. $1,35 \sigma_{\text{SU}}$), Prüfdauer 7 h
- b. 3 Zyklen zwischen 0 und $209 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$
(0 bis $0,88 \sigma_{\text{SO}}$ bzw. $1,3 \sigma_{\text{SU}}$), Prüfdauer 3 h

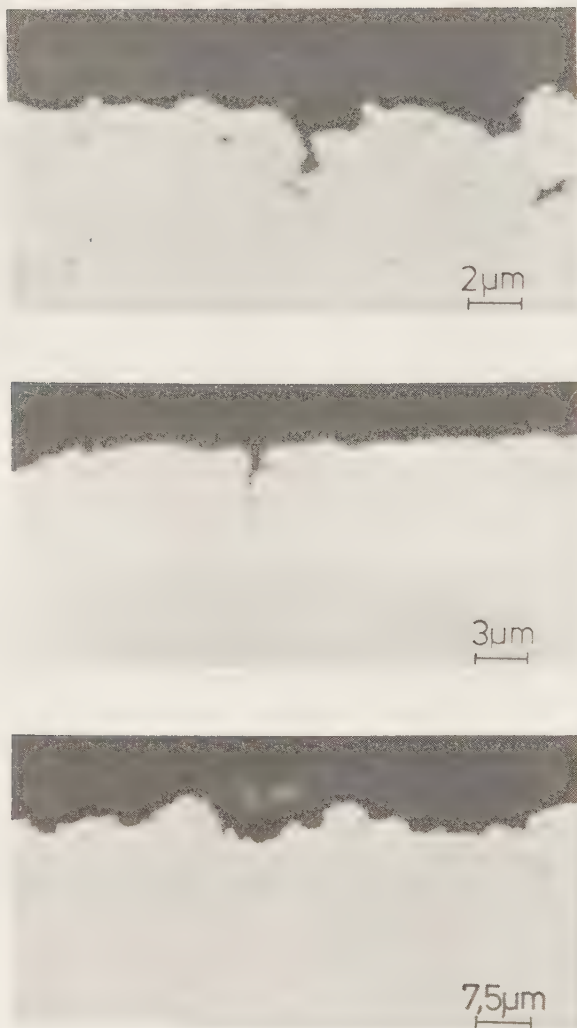
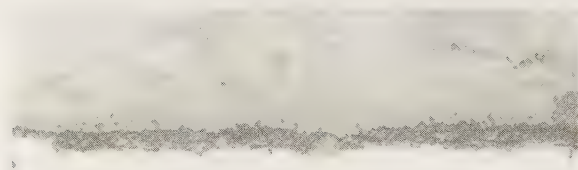


Abb. 104:

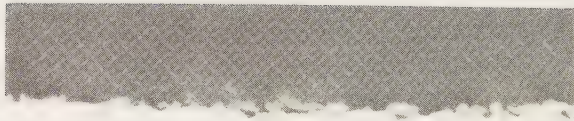
Zyklische Lastwechselversuche im Elastizitätsbereich des Stahls St36 in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) bei -0,45 V mit $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $|\dot{\epsilon}| = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$

- a. 1/2 Zyklus zwischen 0 und $204 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$
(0 bis $0,86 \sigma_{\text{SO}}$ bzw. $1,28 \sigma_{\text{su}}$)
- b. 1 Zyklus zwischen 0 und $204 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$
- c. 3 Zyklen zwischen 0 und $204 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$

suchstechnik ist ein merklicher Einfluß des Prüfmediums festzustellen. Während in $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ lediglich ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ lange Oberflächenanrisse entstehen, betragen die Rißlängen in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bis zu $25\text{ }\mu\text{m}$. Wie ein Vergleich der Abb. 104 a und Abb. 104 b zeigt, ist das Zeitintervall der Entlastungsphase für die SpRK weitgehend unwirksam. Entscheidend wichtig dagegen ist die Beanspruchungsdauer mit einer positiven kritischen Dehngeschwindigkeit. Auch bei periodischen Constant-Strain-Rate-Versuchen mit einer Dehnungsbegrenzung des Stahls auf die für $70\text{ }^\circ\text{C}$ maßgebliche untere Streckgrenze sind noch Bedingungen für eine Rißentstehung in beiden Prüflösungen gegeben (Abb. 105). Für die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung lassen sich diese Befunde insofern verstehen, als der Stahl in diesem Angriffsmedium nach Versuchen mit konstanter Last eine untere kritische Grenzspannung bei $\leq 0,75\text{ }\sigma_{\text{su}}$, $70\text{ }^\circ\text{C}$ aufweist. In der Carbo-nat-Bicarbonatlösung war dagegen unter Zugbeanspruchung des Stahls mit einer konstanten Last erst ab einer Beanspruchung in Höhe der oberen Streckgrenze und auch nur nach längeren Prüfzeiten (≥ 4 Tage) Spannungsrißkorrosion nachweisbar. Demgegenüber können bei Lastwechselversuchen mit einer Dehnungsbegrenzung auf σ_{su} , $70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb einer Prüfdauer von nur 2 h erste Oberflächenanrisse auftreten (Abb. 105 b). Diese rißauslösenden Bedingungen bleiben auch noch aufrecht-erhalten, wenn man die Versuche mit einer Dehngeschwindigkeit nahe des oberen kritischen Grenzwertes von $\dot{\epsilon}$ (vgl. Abb. 84) durchführt (Abb. 105). Allerdings werden hierbei mehrere Lastwechselzyklen erforderlich, was wiederum den Einfluß der Zeitdauer bei einer derartigen Beanspruchung an-zeigt. Aus den periodischen Constant-Strain-Rate-Versuchen kann geschlossen werden, daß für die Rißbildungsvorgänge am unlegierten Stahl kritische Dehngeschwindigkeiten von er-heblichem Einfluß sind und keine, oder zumindest keine makroskopische plastische Formänderung des Stahls erforder-lich ist. Darüber hinaus kann unter periodischen Constant-Strain-Rate-Bedingungen offensichtlich die untere kritische



20 μm



10 μm

Abb. 105:

Zyklische Lastwechselversuche im Elastizitätsbereich des Stahls. 10 Zyklen zwischen 0,22 bis 0,67 σ_{SO} bzw. 0,33 bis 1,0 σ_{Su} , $|\dot{\epsilon}| = 0,97 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1}$, Prüfdauer 2 h

a. 2 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, -0,33 V

b. 1,5 N $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$, -0,45 V

Grenzlast zur Erzeugung von SpRK merklich erniedrigt werden. Analoge Aussagen wurden von Schwenk (115) aufgrund niedrigfrequenter sägezahnartiger Lastwechselversuche getroffen.

Wenn man nun Überlegungen anstellt, ob bei Versuchen mit zeitlich konstanter Last für jedes Korrosionssystem geeignete Bedingungen zur Erzeugung von SpRK gegeben sind, so darf man aufgrund der vorangehend dargelegten Befunde meines Erachtens nicht nur die Frage stellen, ob die für ein bestimmtes System erforderlichen kritischen Dehngeschwindigkeiten bei einem derartigen Versuch erreicht werden, sondern muß vielmehr berücksichtigen, wie lange diese erforderlichen Verformungsgeschwindigkeiten aufrechterhalten werden und ob diese Zeitspanne ausreicht, um einen wachstumsfähigen Riß entstehen zu lassen. Diese Forderung sehe ich darin begründet, daß unterschiedliche Korrosionssysteme stark differierende Inkubationszeiten aufweisen können, was sicherlich nicht nur eine Frage der mechanischen, sondern auch der chemischen und elektrochemischen Bedingungen ist. So werden beispielsweise bei SpRK-Versuchen mit konstanter Last während der Belastungsdehnung unmittelbar nach Lastaufgabe hohe Verformungsgeschwindigkeiten des Werkstoffs erreicht, die bei hinreichender Höhe der Normalspannung mit Sicherheit zu einem Aufreißen der Deckschicht führen. Aber bei Systemen, die eine endliche Inkubationszeit aufweisen, wird diese extrem kurze Zeitspanne als Induktionszeit für die SpRK im allgemeinen nicht ausreichen. Von entscheidender Bedeutung scheint die Zeitabhängigkeit der sich anschließenden irreversiblen Verformungsvorgänge zu sein. Bei diesen Kriechvorgängen, wobei es sich aufgrund der üblicherweise niedrigen Versuchstemperatur im allgemeinen um ein Übergangskriechen handelt, nimmt die Dehngeschwindigkeit mit der Zeit stets ab (vgl. hierzu Abb. 102). Ein gewisser Vorteil bei dieser klassischen SpRK-Prüfung scheint meines

Erachtens nun gerade darin zu liegen, daß aufgrund der zeitlichen Änderung der Kriechgeschwindigkeit während der Inkubationsphase unterschiedliche Dehngeschwindigkeiten durchlaufen werden. Damit besteht die Wahrscheinlichkeit, daß der für ein bestimmtes SpRK-System geeignete Geschwindigkeitsbereich innerhalb dieser Zeitspanne früher oder später durchlaufen wird, und da die Zeitabhängigkeit von $\dot{\epsilon}$ nach Durchlaufen der Anfangsphase gering ist, auch für eine gewisse Zeit aufrechterhalten wird. Bei SpRK-Systemen, die eine relativ hohe Verformungsgeschwindigkeit erfordern, ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei konstanter Zugbelastung nur kurzfristig und auch nur bei hoher Zugbeanspruchung hohe Dehngeschwindigkeiten auftreten. Ist diese Zeitspanne ausreichend um einen wachstumsfähigen Riß entstehen zu lassen, so sollte sich dieser auch ausbreiten können, da während des Rißwachstums als Folge der Querschnittsverminderung die Normalspannung ansteigt und damit auch die Dehngeschwindigkeit weiter zunimmt. Bei Systemen, die eine längere Inkubationszeit beanspruchen und zusätzlich einer höheren Verformungsgeschwindigkeit bedürfen, kann also unter Umständen die kritische Dehngeschwindigkeit schnell unterschritten und somit der SpRK-Vorgang verhindert werden. Bei solchen Systemen sollte es aber im allgemeinen gelingen durch Verwendung eingekerbter und angeschwungener Proben auch unter konstanter Zugbelastung SpRK zu erzeugen, da bei dieser Versuchstechnik durch die Spannungsüberhöhung vor der Kerbspitze einerseits höhere Verformungsgeschwindigkeiten am Kerbgrund erreicht werden, und zum anderen im allgemeinen auch die Inkubationszeit beseitigt oder zumindest stark reduziert wird, was wiederum darauf zurückzuführen ist, daß sich die Verformungsvorgänge nun vorwiegend auf diese eine Rißspitze konzentrieren. Tatsächlich läßt sich nach neueren Untersuchungen an einem höherfesten Stahl, der als glatte ungekerbte Probe in der Carbonat-Bicarbonatlösung bei konstanter Zugbelastung weitgehend beständig ist, an gekerbten Hebelproben SpRK erzeugen (86).

3.6.2 VERSUCHE ZUR SPANNUNGSINDUZIERTEN RISSENTSTEHUNG

Nach den bisher dargelegten Befunden scheinen Dehnungen bzw. Dehngeschwindigkeiten des unlegierten Stahls in Carbonaten von größerer Bedeutung für die Rissentstehung zu sein als Spannungen, die sie verursachen. Das ist insofern verständlich, als durch Dehnen des Werkstoffs die oxidische Deckschicht aufreißen und den für die SpRK erforderlichen örtlichen Korrosionsangriff an den Deckschichtverletzungen hervorrufen kann. Nach dieser Vorstellung sollte die Rißkeimbildung und somit auch die SpRK-Empfindlichkeit des Stahls unterdrückt werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß während und nach der Passivierung keine Verformungsvorgänge mehr ablaufen. Experimentell wurde diese Bedingung dadurch realisiert, daß man den Stahl zunächst bei einem kathodischen Schutzpotential mit einer konstanten Last auf Zug beanspruchte und ihn solange im deckschichtfreien Zustand beließ, bis die Kriechgeschwindigkeit vernachlässigbare Werte annahm. Entsprechende Meßergebnisse sind in Abb. 106 für das System St36/2 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bei 70 °C dargestellt. Nach einer Belastungsdauer von 28 h waren die Verformungsvorgänge soweit abgeklungen, daß die Kriechgeschwindigkeit experimentell nicht mehr nachweisbare Werte angenommen hatte, was natürlich durch die Empfindlichkeit des Meßverfahrens ($1 \text{ mV} \hat{=} 1,68 \text{ } \mu\text{m}$) begrenzt war. Durch Extrapolation der in Abb. 102 dargestellten Zeitabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit, würde nach diesem Zeitintervall immer noch eine relative, auf die Ausgangslänge bezogene Dehngeschwindigkeit von ca. 10^{-8} sec^{-1} vorherrschen, die rein theoretisch nicht zu vernachlässigen ist. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der weitgehend reinen Zugspannung, das Elektrodenpotential sprunghaft auf einen SpRK anfälligen Wert erhöht (Abb. 106). Die sich nun ausbildende oxidische Deckschicht sollte keiner nennenswerten mechanischen Verformung unterliegen. Allerdings kann allein aufgrund des großen Deckschichtumsatzes,

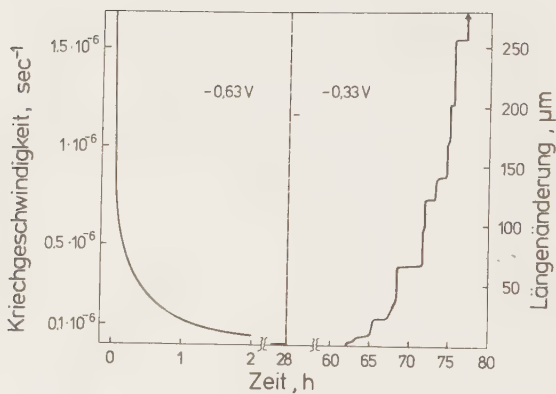


Abb. 106:

- Einfluß einer Vorbelastung beim kathodischen Schutzpotential ($-0,63 \text{ V}$) auf die Rißentstehung am Stahl St36 in $2 \text{ N } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Zeitabschnitt I: Zeitabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit nach Lastaufgabe bei $-0,63 \text{ V}$. Zeitabschnitt II: Zeitliche Längenänderung der Probe nach Potentialerhöhung auf $-0,33 \text{ V}$
- Unter Versuchsbedingungen a entstandener interkristalliner Spannungskorrosionsriß

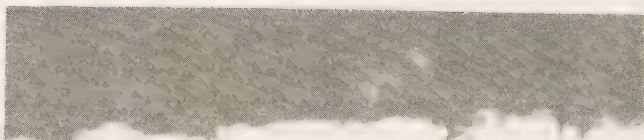
der zu einer geringfügigen Reduzierung des metallischen Probenquerschnitts führt, eine zwar experimentell nicht nachweisbare, aber prinzipiell mögliche geringfügige Erhöhung der ansonsten zeitlich konstanten Gesamtverformung auftreten. Selbst unter Berücksichtigung der angeführten Fehlerquellen herrschte unter den vorliegenden Versuchsbedingungen dennoch eine weitgehend makroskopisch reine Zugspannung vor und auch unter einer derartigen mechanischen Beanspruchung ging der Stahl durch interkristalline SpRK zu Bruch (Abb. 106 b). Allerdings war die Standzeit nach Aufprägen des kritischen Potentialwertes im Vergleich zu nicht vorgedehnten Proben etwa dreimal so lang. Da die durch SpRK verursachten ersten Längenänderungen der Probe nach 34 Stunden aufgetreten sind (Abb. 106 a) und bei dieser Prüfdauer nicht vorgedehnte Proben bereits gebrochen waren, wird deutlich, daß die Erhöhung der Standzeit im wesentlichen durch eine beträchtliche Erhöhung der Inkubationszeit bedingt wird.

Auch in einer 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)-Lösung konnte nach einer vorangehenden Zugbeanspruchung des Stahls St36 unter einem kathodischen Schutzpotential, nach weitgehendem Abklingen der Dehnungsvorgänge, durch alleiniges Umpolarisieren in den Anfälligkeitsbereich eine schwache interkristalline Rißbildung ausgelöst werden. Bei diesem weniger SpRK-fördernden Angriffsmittel traten jedoch erst nach einer Prüfdauer von 7 Tagen erste, durch SpRK verursachte, minimale Längenänderungen der Probe auf. Ein metallographischer Schliff bestätigt, daß innerhalb einer Prüfdauer von 8 Tagen lediglich Oberflächenanrisse mit einer Eindringtiefe von etwa 1-2 Korndurchmesser entstanden waren (Abb. 107 a).

Da die Vorbelastung bei einem kathodischen Schutzpotential der SpRK zuweilen eine geringfügige Oberflächenrauigkeit der Probe verursachte, und damit unter Umständen gewisse lokale Verformungsvorgänge nicht völlig auszuschließen sind,



16 μm



15 μm

Abb. 107:

Einfluß einer Vorbelastung bei einem kathodischen (a) bzw. anodischen (b) Schutzpotential auf die Rißentstehung am Stahl St36 in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)

- a. -0,85 V: 0,7 σ_B 2 Tage, Potentialerhöhung auf -0,45 V: 8 Tage
- b. -0,25 V: 0,7 σ_B 1 Tag, Potentialerniedrigung auf -0,45 V: 9 Tage

wurden die Versuche dahingehend ergänzt, daß anstelle einer Vorbelastung bei einem kathodischen Schutzpotential, diese bei einem anodischen Schutzpotential der SpRK durchgeführt wurde. Beim Korrosionssystem St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) entsteht beispielsweise beim anodischen Schutzpotential von -0,25 V ein äußerst dünner, rein augenscheinlich nicht erkennbarer Passivfilm, der sich mit hoher Geschwindigkeit ausbildet, keine Oberflächenrauigkeit hervorruft und unter mechanischer Zugbeanspruchung zu keiner Rißkeimbildung führt. Auch nach einer vorangehenden Zugbelastung des Stahls bei einem solchen anodischen Schutzpotential kann durch alleiniges Umpolarisieren der Probe in den Anfälligkeitsbereich, ohne weitere Verformung der Probe, eine Rißentstehung erfolgen (Abb. 107 b).

Die in beiden Prüfmedien gewonnenen Ergebnisse lassen zunächst vermuten, daß am unlegierten Stahl des Typs St36 in Carbonaten weitgehend makroskopisch reine Zugspannungen ausreichen, um SpRK zu erzeugen. Ob jedoch hierbei Verformungsvorgänge in mikroskopischen Bereichen des Werkstoffs, beispielsweise an rein elektrochemisch erzeugten Oberflächendefekten, auszuschließen sind, ist durch weitere Versuche zu klären.

3.6.3 EINFLUSS DER OXIDISCHEN DECKSCHICHTEN AUF DIE RISSENTSTEHUNG

Beim unlegierten Stahl entstehen im kritischen rißauslösenden Potentialbereich der Carbonatlösungen Magnetitschichten, die nach REM-Oberflächenaufnahmen bereits im mechanisch unbeanspruchten Zustand starke Störungen und Gräben bzw. Oxidrisse längs zahlreicher Korngrenzen aufweisen (vgl. Abb. 98). Da derartige Oxidstörungen längs Korngrenzen ausschließlich im kritischen Potentialbereich der in-

terkristallinen SpRK auftreten, geht man sicher nicht falsch in der Annahme, daß diese die Spannungsrißkorrosionsvorgänge einleiten. Durch Querschliffe spannungsfrei korrodierter Proben läßt sich nachweisen, daß am Grund derartiger Deckschichtengräben ein lokaler Korrosionsangriff des Stahls an Korngrenzen stattfindet, dessen Ausmaß und die damit verbundene Eindringtiefe des interkristallinen Angriffs von der Art des Prüfmediums beeinflußt wird (Abb. 108). Während in der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung nach Prüfzeiten ≥ 200 h interkristalline Korrosionserscheinungen mit einer Eindringtiefe von ca. ein bis zwei Korndurchmesser erreicht werden, bleibt der Angriff in 1,5 N $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ auf Korngrenzenkerben von maximal einigen μm beschränkt. Und dieser rein elektrochemisch bedingte Korngrenzenangriff kann bei der mechanischen Zugbeanspruchung des Stahls das Entstehen interkristalliner Spannungskorrosionsrisse begünstigen. Darüber hinaus scheint bereits die in Alkalicarbonat-/Bicarbonat-Lösung entstehende Tiefe und Schärfe der Korngrenzenkerben auszureichen, um unter der alleinigen Einwirkung einer reinen Zugspannung, ohne weitere merkliche makroskopische Verformung des Stahls, wachstumsfähige Risse entstehen zu lassen. Auch wenn die durch den lokalen Korrosionsangriff an Korngrenzen entstehenden Kerben keine ideal scharfen Kerben im Sinne der Bruchmechanik darstellen, können, wie das Beispiel der Abb. 109 veranschaulicht, zumindest einzelne dieser Korngrenzenkerben eine beträchtliche Schärfe im Kerbgrund aufweisen. Aufgrund dieser Befunde muß es sich bei der Rißentstehung unter makroskopisch reiner Zugspannung um keinen rein spannungsinduzierten Korrosionsprozeß handeln, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Spannungsüberhöhung vor Korngrenzenkerben hinreichend hoch ist, um im Kerbgrund die für die Rißentstehung erforderlichen Verformungsvorgänge ablaufen zu lassen, zumal bei dem vorliegenden SpRK-System nur geringe Verformungsgeschwindigkeiten erforderlich sind. Die unter derartigen Prüfbedingungen in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ er-

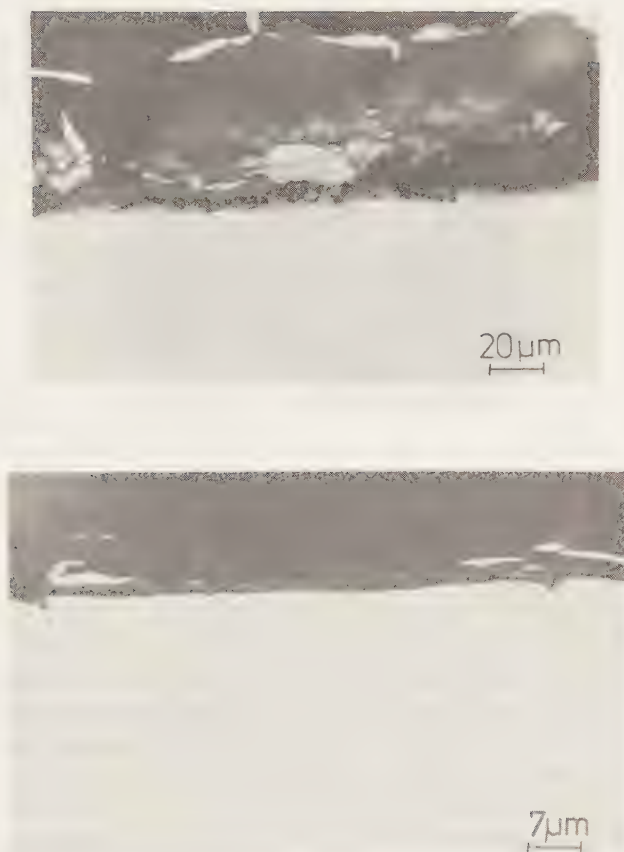


Abb. 108:

Durch lokalen Korrosionsangriff hervorgerufene Korngrenzenkerben am Grund von Deckschichttrissen an mechanisch unbeanspruchtem Stahl

a. 2 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 70 °C, -0,33 V, 211 h

b. 1,5 N $(\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3)$, 70 °C, -0,39 V, 211 h (Der Schliff von Abb. b wurde zum Nachweis, daß es sich um Korngrenzenkerben handelt, leicht angeätzt)

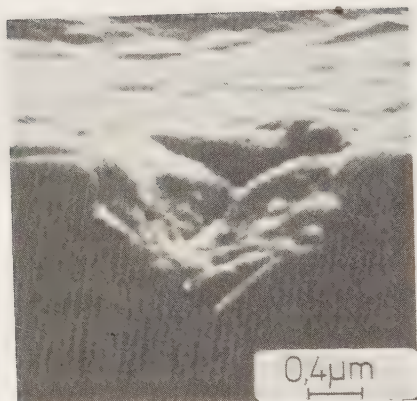


Abb. 109:

Durch bevorzugten Korngrenzenangriff hervorgerufene Kerbe an mechanisch unbeanspruchtem Stahl St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), -0,45 V

mittelten deutlich unterschiedlichen Rißinduktionszeiten stehen in völligem Einklang mit den deutlich unterschiedlichen Eindringtiefen des interkristallinen Korrosionsangriffs mechanisch unbeanspruchter Proben.

Führt man die Rißentstehung unter reiner Zugspannung ursächlich auf den elektrochemisch bedingten Korngrenzenangriff zurück, so sollte durch eine mechanische Vorbelastung des Stahls bei einem anodischen Schutzpotential, das auch zu einer Passivierung der Korngrenzen führt, beim Umpolarisieren in den SprK-Bereich die Rißentstehung auf jeden Fall unterbunden werden, was aber nachweislich nicht zutrifft. Zur weiteren Klärung dieses Sachverhalts wurden po-

teniostatische Halteversuche an mechanisch unbeanspruchtem Stahl durchgeführt, wobei zunächst ein anodisches Schutzpotential der SpRK aufgeprägt wurde und zur Gewährleistung eines gleichmäßig gut schützenden Passivfilms, erst nach einer Polarisationsdauer von 140 h in den SpRK-Bereich umpolarisiert wurde. Wie die REM-Aufnahmen derartiger Wechselelektrolyseversuche zeigen, entstehen während der Oxidumwandlung wiederum gestörte Deckschichtbereiche längs Korngrenzen, die einen bevorzugten Korngrenzenangriff im SpRK-anfälligen Potentialbereich hervorrufen können (Abb. 110). Nach diesen Befunden wird auch die Rißentstehung an Proben, die unter anodischer Polarisation vorgedehnt wurden, verständlich und kann letztlich, wie bei kathodischer Vorbelastung, auf den bevorzugten Korngrenzenangriff im Potentialbereich der SpRK zurückgeführt werden. Die Annahme, daß die Rißentstehung auch an Proben, die so lange vorbelastet wurden bis die Kriechgeschwindigkeit vernachlässigbare Werte angenommen hat, letztlich durch lokale Verformungsvorgänge an Korngrenzenkerben verursacht wird, ist dadurch gestützt, daß unter derartigen Versuchsbedingungen die Rißinduktionszeit relativ hoch ist und langsame makroskopische Dehnungen des Werkstoffs, wie sie bei der Zugbeanspruchung mit zeitlich konstanter Last bzw. zeitlich konstanter Dehngeschwindigkeit auftreten, die Rißentstehung erheblich beschleunigen.

Andererseits müssen aber durch Verformungsvorgänge hervorgerufene Deckschichtverletzungen nicht notwendigerweise zur Rißkeimbildung führen. Bei hinreichend hoher Repassivierungsgeschwindigkeit können die aktiven Stellen schnell wieder ausheilen und damit für die SpRK unwirksam werden. So kann beim vorliegenden Korrosionssystem nach Überschreiten des oberen kritischen Grenzpotentials der SpRK auch mit verschärften Constant-Strain-Rate-Bedingungen keine Rißbildung erzeugt werden. In diesem Potentialbereich bil-



Abb. 110:

Entstehung von Deckschichttrissen längs Korngrenzen nach Änderung des Elektrodenpotentials vom Passivbereich in den SpRK-Bereich an mechanisch unbeanspruchtem Stahl in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)

- a. 140 h -0,25 V / 75 h -0,39 V
b. 140 h -0,25 V / 75 h -0,43 V

den sich äußerst dünne Passivfilme aus, die nach elektrochemischen Untersuchungen aus γ -FeOOH bzw. γ -Fe₂O₃·H₂O bestehen und den Stahl gegen gleichmäßige Korrosion und Spannungsrißkorrosion schützen. REM-Aufnahmen der Passivfilme haben gezeigt, daß der passivierende Oberflächenfilm gleichmäßig und porenfrei aufwächst und nur im Bereich von Perlitinseln gewisse Störungen auftreten können. Der wohl wesentlichste Befund im Hinblick auf die SpRK ist aber, daß bei diesem Passivoxid keine Deckschichtrisse längs Korngrenzen und keine SpRK-induzierenden Korngrenzenkerben entstehen. Zur Klärung dieses Sachverhaltes werden im weiteren Untersuchungen zum Repassivierungsverhalten des Stahls in Carbonatlösungen durchgeführt.

3.7 Einfluss des Repassivierungsverhaltens des Stahls auf die Spannungsrißkorrosion

Als Mechanismus der Spannungsrißkorrosion unlegierter und niedriglegierter Stähle wird für die konventionellen Nitrat- und Hydroxid-Prüflösungen eine bevorzugte elektrochemische Metallauflösung am Rißgrund angenommen (1, 116, 117). Als allgemeinsten Gesichtspunkt für diese Art der "Selektivität" wird die Bildung einer Deckschicht angesehen. Die Deckschicht kann die unbedingt notwendige Konzentration des Angriffs auf die Spitze des wachsenden Risses bewirken. Hierfür ist erforderlich, daß die rißfreie Metalloberfläche und die Rißflanke eine möglichst vollständige Deckschicht tragen, die Spitze des Risses jedoch deckschichtfrei bleibt. Die erreichbaren Geschwindigkeiten der Rißausbreitung sollten nach diesem Modell in der gleichen Größenordnung liegen, wie die maximalen Abtragungsgeschwindigkeiten von korrodierenden deckschichtfreien Metallen.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, die Auflösungs- geschwindigkeit des Stahls an mechanisch aktivierten Metallelektroden im kritischen Potentialbereich der SpRK zu bestimmen. Abb. 111 zeigt hierzu die Ergebnisse von Schab- experimenten, bei welchen an einer Ringelektrode aus un- legiertem Stahl St36 mit einer Schabgeschwindigkeit von 2000 U/min in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) eine weitgehend deck- schichtfreie Metalloberfläche erzeugt wurde. Nach diesen Befunden nimmt die Schabstromdichte im kritischen Potential- bereich der SpRK mit zunehmender anodischer Polarisation erwartungsgemäß zu und beträgt in Abhängigkeit vom Elektro- denpotential 4,5 bis $15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Wenn das Rißwachstum durch einen Auflösungs Vorgang an der Rißspitze bewirkt wird, so läßt sich mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes und der gemessenen Schabstromdichten, unter Berücksichtigung, daß Eisen im vorliegenden Potentialbereich vorwiegend zwei- wertig in Lösung geht, die zu erwartende Rißausbreitungs-

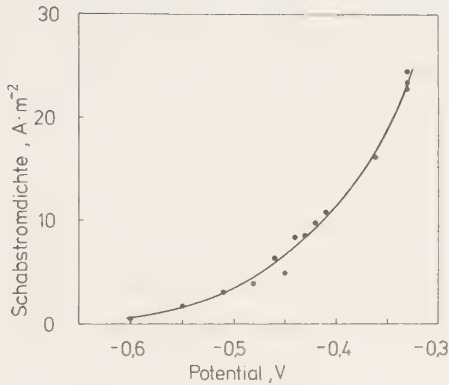


Abb. 111:

Stromdichte-Potentialkurve einer mechanisch aktivierten Stahlelektrode im SprK-Bereich der 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)-Lösung

geschwindigkeit größenordnungsmäßig wie folgt abschätzen:

$$v = \frac{i \cdot M}{z \cdot F \cdot \rho} \quad (19)$$

v = Rißausbreitungsgeschwindigkeit, i = Schabstromdichte, M = Atommasse, z = Wertigkeit des Metalls, F = Faraday-Äquivalent, ρ = Dichte des Metalls.

Bei den gemessenen, relativ niedrigen Auflösungsstromdichten mechanisch aktivierter Stahlelektroden im SprK-Bereich der Carbonat/Bicarbonatlösung würden sich hiernach Rißfortschrittgeschwindigkeiten von nur $1,8 \cdot 10^{-8}$ bis $5,5 \cdot 10^{-8}$ cm/sec ergeben. Die aus SprK-Prüfungen experimentell bestimmten mittleren Rißausbreitungsgeschwindigkeiten des vorliegenden

Korrosionssysteme betragen bei Versuchen mit zeitlich konstanter Zuglast ($0,7 \sigma_B$), je nach Elektrodenpotential, tatsächlich nur $0,3 \cdot 10^{-8}$ bis $1,4 \cdot 10^{-8}$ cm/sec und bei Versuchen mit konstanter Dehngeschwindigkeit $4,6 \cdot 10^{-8}$ cm/sec bis $1,6 \cdot 10^{-7}$ cm/sec. Die beobachteten Werte der Rißausbreitungsgeschwindigkeit können also im Prinzip mit der Annahme gedeutet werden, daß die Rißausbreitung durch eine entsprechend schnelle anodische Metallauflösung bewirkt wird. Nach einer derartigen rein qualitativen Abschätzung sollte man mit zunehmender Stromdichte mechanisch aktivierter Proben, d.h. also mit zunehmender anodischer Polarisierung im kritischen Potentialbereich, eine zunehmende SpRK-Anfälligkeit erwarten, was aber nicht zutrifft. Statt dessen wird sowohl unter zeitlich konstanter Belastung wie auch zeitlich konstanter Dehngeschwindigkeit des Stahls, die höchste SpRK-Empfindlichkeit des vorliegenden Korrosionssystems bei ca. $-0,43$ V festgestellt, d.h. also bei Potentialwerten, bei denen die Stromdichte aktivierter Metallelektroden relativ gering ist ($10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$).

Betrachtet man dagegen das Verhältnis der Schabstromdichte i_s zur quasistationären Stromdichte i_p deckschichtbehaffelter Elektroden nach einer "Repassivierungsdauer" von ca. 1 min, wobei es sich bei den entstehenden Schichten nicht immer um wahre Passivoxide handelt, so ergibt sich der interessante Befund, daß dieser Quotient im gesamten SpRK-anfälligen Bereich in etwa den gleichen Zahlenwert von ca. 8 bis 9 aufweist (Tab. 3 und Abb. 112). Vergleicht man die Potentialabhängigkeit des i_s/i_p -Quotienten mit der der SpRK-Anfälligkeit, so kommt man nicht umhin gewisse Zusammenhänge zu vermuten (Abb. 112). Der SpRK-anfällige Potentialbereich ist nach diesen Befunden durch einen besonders geringen i_s/i_p -Wert charakterisiert und läßt sich durch einen deutlichen Anstieg dieses Quotienten sowohl beim unteren wie auch oberen kritischen Grenzpotential gut abgrenzen.

Tab. 3:

Potentialabhängigkeit des Quotienten i_s zu i_p und dessen Einfluß auf die Korrosionsart

Potential V	i_s $A \cdot m^{-2}$	i_p $A \cdot m^{-2}$	i_s/i_p	Korrosionsart
-0,55	1,7	0,098	17,3	ungleichm. Korrosion
-0,51	3,0	0,25	12,0	Lochfraß und trans- kristalline SpRK
-0,48	3,9	0,48	8,0	interkr. SpRK
-0,46	4,9	0,58	8,4	
-0,45	6,35	0,73	8,7	
-0,43	8,55	0,98	8,7	
-0,42	9,8	1,17	8,4	
-0,41	10,8	1,2	9,0	
-0,36	16,2	0,06	270	Grenzpotential d. SpRK
-0,33	23,3	0,06	388	Passivität ohne
-0,25	25,0	0,04	625	SpRK
+0,75	31,4	0,09	349	Einsetzende Trans- passivität

Unter Zugrundelegung des elektrochemischen Auflösungsmechanismus der SpRK ließe dieser experimentelle Befund zunächst vermuten, daß der Rißfortschritt weit eher durch das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls an der Rißspitze zur Auflösungsgeschwindigkeit der übrigen Probenoberfläche bestimmt wird, als durch die wahre Stromdichte im Rißgrund, was im Prinzip einleuchtet. Darüber hinaus würde die nur um etwa eine Zehnerpotenz höhere Auflösungsgeschwindigkeit aktivierter Proben, die beobachtete äußerst geringe Rißausbreitungsgeschwindigkeit erklären.

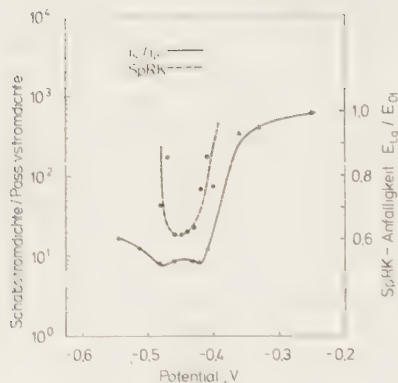


Abb. 112:

Einfluß des Elektrodenpotentials auf den Quotienten "Schabstromdichte i_s /Passivstromdichte i_p " und die SpRK-Anfälligkeit

Andererseits aber sollte nach diesen Überlegungen gerade ein hoher i_s/i_p -Quotient eine stärkere Begünstigung der Metallauflösung im Rißgrund und damit eine höhere SpRK-Anfälligkeit bewirken, aber statt dessen tritt unmittelbar nach Überschreiten des oberen kritischen Grenzpotentials der SpRK, trotz eines sprunghaften Anstiegs des i_s/i_p -Quotienten, eine Beständigkeit gegen SpRK auf.

Für weitere Klärung dieses Sachverhaltes wurde das Repassivierungsverhalten des Stahls in der Carbonat-Bicarbonatlösung eingehender untersucht. Dazu zeigen die Abbildungen 113 a und b das Stromdichte-Zeitverhalten des Stahls nach

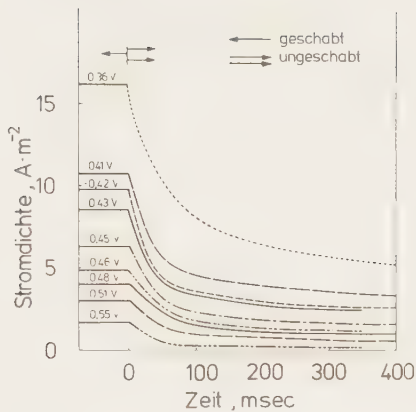


Abb. 113 a:

Repassivierungsverhalten
des Stahls St36 in
1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)
im Potentialbereich des
Lochfraßes ($-0,55$ und
 $-0,51$ V) und der SpRK
($-0,48$ bis $-0,36$ V)

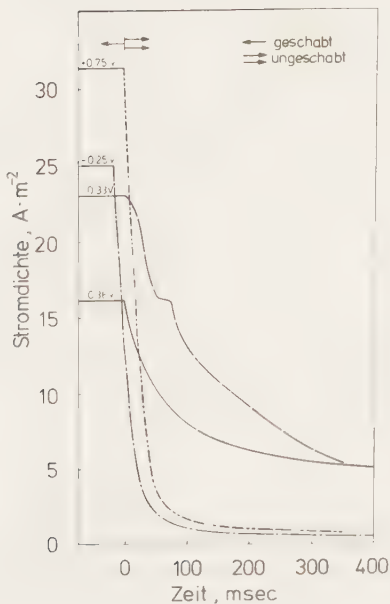


Abb. 113 b:

Repassivierungsverhalten
des Stahls beim oberen
Grenzpotential der SpRK
($-0,36$ V), im Übergangs-
bereich ($-0,33$ V) und im
SpRK-Beständigkeitsbereich
($-0,25$ V und $+0,75$ V)

der mechanischen Aktivierung im Schabversuch bei verschiedenen Elektrodenpotentialen innerhalb und außerhalb des SpRK-Bereichs. Ein Vergleich der Kurvenscharen veranschaulicht, daß sowohl im Potentialbereich des Lochfraßes als auch der interkristallinen SpRK, die Deckschichtenbildung nur relativ langsam erfolgt und keinen allzu hohen Korrosionsschutz bewirkt (Abb. 113 a). Oberhalb des oberen Grenzpotentials der SpRK entstehen dagegen wahre Passivfilme mit stationären Stromdichten von ca. $10^{-2} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, die sich nach mechanischer Beseitigung mit hoher Geschwindigkeit nachbilden (Abb. 113 b). Wie die doppelt logarithmische Auftragung der Stromdichte-Zeit-Verläufe veranschaulicht (Abb. 114 a), erfolgt die Stromabnahme von anfänglichen Repassivierungsvorgängen sowie nach längeren nicht mehr dargestellten Zeiten abgesehen, sowohl im SpRK-Bereich als auch unter Bedingungen stabiler Passivität nach einem Zeitgesetz $i \sim i_s \cdot t^{-\alpha}$, wobei α als Maß für die Repassivierungsgeschwindigkeit im SpRK-Bereich deutlich niedrigere Werte aufweist als im eigentlichen Passivbereich (Abb. 114 b).

Nach diesen experimentellen Befunden wird die SpRK des Systems St36/1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) auf Potentialwerte geringer Repassivierungsgeschwindigkeiten α beschränkt, wie das aufgrund potentiodynamischer Messungen schon früher auch für die klassischen Prüfmedien der Nitrate und Hydroxide angenommen wurde (80), sich aber durch Schabversuche eindeutiger und quantitativer nachweisen läßt. Eine niedrige Repassivierungskonstante bedeutet, daß nach einer Deckschichtverletzung bis zu ihrer vollständigen Wiederausheilung ein hinreichend hoher Ladungsumsatz der Metallauflösung für eine Rißentstehung stattfinden kann. Der wahre Ladungsumsatz der Metallauflösung läßt sich durch Integration des erhaltenen Strom-Zeitgesetzes nicht ohne weiteres bestimmen, da die gemessene Gesamtstromdichte noch Teilströme für die Schichtbildung und das Schichtwachstum enthält und Untersuchungen zur Ermittlung der einzelnen Teilströme mit Hilfe der Scheiben-Ring-Elektrode noch ausstehen. In erster Näherung wird jedoch die nach einer Deckschichtverletzung bis zu ihrer vollständi-

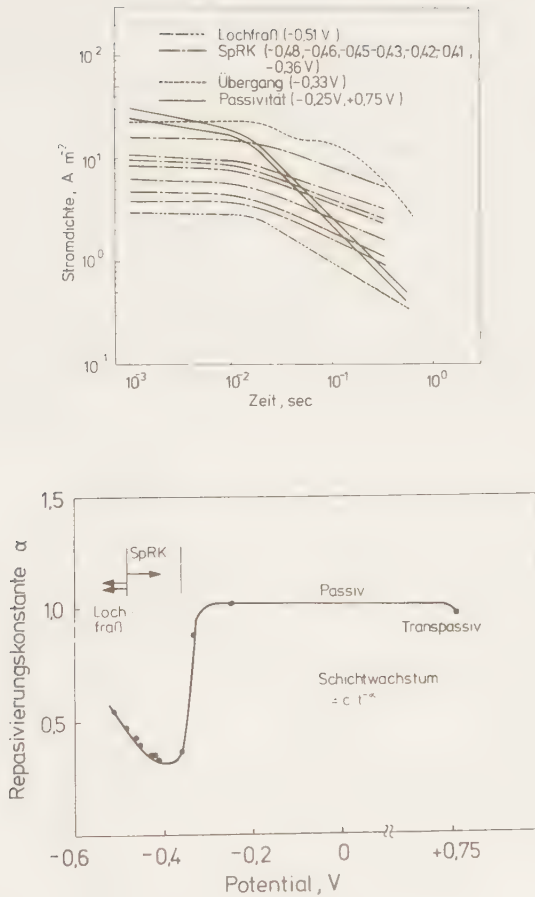


Abb. 114:

Repassivierungsverhalten des Stahls St36 in 1,5 N ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) (a) und sein Einfluß auf die SpRK-Anfälligkeit (b)

gen Wiederausheilung umgesetzte Ladungsmenge der Metallauflösung proportional zur umgesetzten Gesamtladungsmenge sein, zumal die Deckschichtbildung beim unlegierten Stahl vermutlich über einen "dissolution-precipitation"-Mechanismus abläuft. Jedenfalls läßt sich die potentialabhängige SprK-Anfälligkeit durch die nach einer mechanischen Aktivierung der Probe innerhalb bestimmter konstanter Zeitintervalle umgesetzte Gesamtladungsmenge, die ebenfalls eine potentialabhängige Größe darstellt, gut beschreiben. In Abb. 115 ist als Beispiel die Potentialabhängigkeit der für ein Zeitintervall von 100 sec berechneten Ladungsmenge dargestellt. Diese Größe erreicht im kritischen rißauslösenden Potentialbereich die höchsten Werte und strebt sowohl beim unteren als auch oberen Grenzpotalential der SprK deutlich niedrigere Werte an.

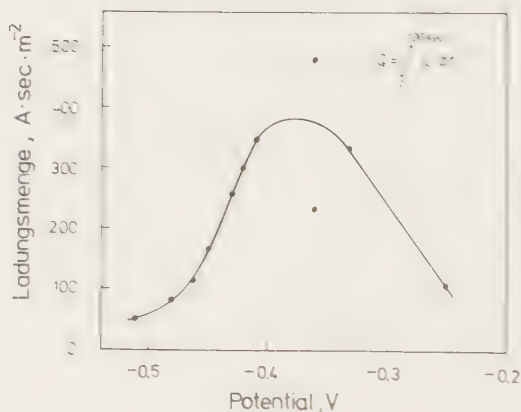


Abb. 115:

Potentialabhängigkeit der während der Repassivierung von unlegiertem Stahl in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) umgesetzten Ladungsmenge

Aus diesem Befund kann vermutet werden, daß auch der Rißfortschritt letztlich durch einen Ladungsumsatz der Metallauflösung an der Rißspitze bewirkt wird, der sich aus der Stromdichte an der zunächst voll aktiven Rißspitze, beispielsweise nach einem Aufreißvorgang der Schicht, der stationären Stromdichte nach vollständiger Ausheilung der Schicht sowie der Repassivierungskonstanten α abschätzen läßt. Erfolgt der nächste Abgleitvorgang, der eine erneute Aktivierung des Metalls im Rißgrund bewirkt, vor vollständiger Ausheilung der Deckschicht im Rißspitzenbereich, was für einen kontinuierlichen Rißfortschritt gefordert werden muß, so erniedrigt sich zwar die zwischen zwei Gleitereignissen jeweils umgesetzte Gesamtladungsmenge, jedoch wird die im Zeitmittel umgesetzte Ladungsmenge dadurch erhöht, was sich in einer Zunahme der Rißfortschrittgeschwindigkeit äußert. In dieses einfache SpRK-Modell läßt sich rein qualitativ auch die zunehmende Rißwachstumsgeschwindigkeit mit ansteigender Zugspannung einarbeiten. Da mit zunehmender Zugbeanspruchung des Werkstoffs die Abgleitgeschwindigkeit ansteigt, wird die Zeitspanne zwischen zwei Gleitereignissen erniedrigt und damit die im Zeitmittel umgesetzte Ladungsmenge der Metallauflösung erhöht, was zwangsläufig zu einer höheren Rißfortschrittgeschwindigkeit führt.

Bei diesen Überlegungen ist zu bedenken, daß es sich bei der SpRK um Vorgänge handelt, die an äußerst begrenzten Flächenbereichen der Rißspitze ablaufen und somit ist es fraglich, ob sich an mechanisch aktivierten Probenoberflächen gemessene Stromdichten ohne weiteres auf den aktiven Rißgrund übertragen lassen. Ferner sind unter Umständen Potentialabfälle im Rißinneren sowie eine Änderung der Lösungszusammensetzung und des pH-Wertes nicht völlig auszuschließen. Aber trotz dieser Bedenken läßt sich das SpRK-Verhalten des Stahls St36 in der Carbonat/Bicarbonatlösung mit Hilfe des durch Schabversuche ermittelten Repassivierungsverhaltens zumindest qualitativ gut beschrei-

ben und die Beschränkung der SpRK-Anfälligkeit auf einen schmalen kritischen Potentialbereich verstehen. Durch laufende Arbeiten soll geklärt werden, inwieweit sich dieses einfache Modell auf andere Prüflösungen des unlegierten Stahles übertragen läßt.

3.8 Schlussfolgerungen und Mechanismus der Spannungs- risskorrosion von unlegiertem Stahl

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß die interkristalline SpRK des unlegierten Stahls in Carbonatlösungen auf einen schmalen kritischen Potentialbereich im Aktiv/Passiv-Übergang beschränkt ist. Die Unterbindung von SpRK-Erscheinungen im kathodischen Potentialbereich und die relativ geringe Geschwindigkeit mit der sich die Risse im kritischen anodischen Anfälligkeitsbereich ausbreiten, geben berechnete Hinweise, daß als Mechanismus für den Rißfortschritt im unlegierten Stahl auch in Carbonatlösungen eine hinreichend schnelle anodische Metallauflösung im Rißgrund in Frage kommt, wie das bei den spezifischen SpRK-erzeugenden Nitrat- und Hydroxidlösungen angenommen wird (1, 17, 116-118).

Der für den unlegierten Stahl charakteristische Rißverlauf längs Korngrenzen läßt sich nach dem heutigen Wissensstand auf die Segregation von Kohlenstoff und Stickstoff im Korngrenzenbereich zurückführen, wobei von untergeordneter Bedeutung ist, ob die Anreicherung dieser beiden spezifischen Elemente an den Korngrenzen in gelöster Form oder aber in Form von Ausscheidungen vorliegt (119, 120). Entscheidend wichtig scheint allein die Korngrenzenbelegungsichte mit $(\text{Fe}_3\text{C}+\text{Fe}_4\text{N})$ und/bzw. $(\text{C}+\text{N})$ zu sein, da mit zunehmender Belegungsichte die SpRK-Anfälligkeit nachweislich ansteigt und bei höheren Kohlenstoffgehalten, die zu einer Perlitbildung führen und damit die Korngrenzenbelegungsichte vermindern, eine zunehmende SpRK-Beständigkeit zu beobachten ist (120, 121). Da in kommerziellen Stählen der Stickstoffgehalt meist sehr niedrig ist, kommt ihm eine untergeordnete Bedeutung zu und so steht der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes und insbesondere dessen Verteilung im Hinblick auf das SpRK-Verhalten des Stahls im Vordergrund.

Obwohl es als sicherer Kenntnisstand gilt, daß die interkristalline Spannungsrißkorrosion des unlegierten Stahls auf die Segregation von Kohlenstoff im Korngrenzenbereich zurückgeführt werden kann, ist deren ursächliche Wirkung bis heute nicht vollständig geklärt und die Meinungen über den wahren Einfluß gehen stark auseinander. So wird in einem Spannungssorptionsmechanismus von Uhlig und Sava (122) durch die Korngrenzenbelegung mit C bzw. N eine Blockierung der Fehlstellen angenommen, die durch Chemisorption spezifischer Ionen zur Rißbildung führen soll. Andererseits wird von Parkins (119) vermutet, daß sich die Korngrenzenbelegung möglicherweise auf die Verformungscharakteristik des Stahls auswirken könne. Die Tatsache, daß, zumindest beim System unlegierter Stahl/Nitratlösung, bereits ohne mechanische Beanspruchung des Werkstoffs unter Umständen interkristalline Korrosionserscheinungen ausgelöst werden können (8, 82, 87), läßt andererseits vermuten, daß die primäre Ursache des Einflusses der Korngrenzenbelegung mit Kohlenstoff elektrochemischer Art ist. Auch bezüglich eines vordergründig elektrochemischen Einflusses gehen die Meinungen auseinander. So wird von Parkins (119) und Wassermann (123) angenommen, daß Carbide oder Kohlenstoffsegregationen wirkungsvolle Lokalkathoden darstellen und damit die anodische Metallauflösung der angrenzenden Ferritbereiche begünstigen. Jedenfalls konnte Parkins (17) an einem Kohlenstoffstahl in $4\text{ N NH}_4\text{NO}_3$, unter freien Korrosionsbedingungen, einen strukturabhängigen Korrosionsangriff nachweisen, der zu einem bevorzugten Angriff des Ferrits an den Grenzflächen der Carbidlamellen in Perlitbereichen führt. Ein derartiges Verhalten schließt nach seiner Meinung einen zusätzlichen Einfluß der Korngrenzenbelegung auf das Verformungsverhalten des Stahls beim Rißfortschritt im SpRK-Versuch nicht aus (119).

Nach Bohnenkamp (3) ist dagegen in NaOH-Lösung eine bevorzugte Carbidauflösung festzustellen. Da nur Natronlauge, nicht dagegen Calciumnitrat, eine bevorzugte Auflösung der Zementitausscheidungen hervorruft, wird andererseits dahingehend argumentiert, daß es möglicherweise weniger auf den edleren bzw. unedleren Charakter der Ausscheidungen, als vielmehr auf deren Einfluß auf das Passivitätsverhalten des Stahls ankommt (3, 82, 124). So wird nach Untersuchungen von Engell und Bäuml (124) der in Nitratlösungen gemessene Potentialunterschied zwischen Kornfläche und Korngrenze des unlegierten Stahls, infolge der Aufhebung der Passivität an Korngrenzen, bei sonst passiver Probenoberfläche hervorgerufen. Nach ihrer Deutung spielt es eine untergeordnete Rolle, ob Korngrenzenausscheidungen gegenüber dem Grundwerkstoff edler oder unedler sind. Wesentlicher scheint dagegen, ob sie die Passivierung begünstigen oder, wie im Falle der Nitratlösungen, verhindern. Nach Bohnenkamp läßt sich auch der in NaOH-Lösung entstehende interkristalline Verlauf der Risse im unlegierten Stahl auf eine verzögerte Passivierung der Korngrenzenbereiche zurückführen (3).

Zusätzliche Hinweise, inwieweit die angeführten möglichen Einflußgrößen ihre Berechtigung haben, ließen sich durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen am System St36/Carbonatlösung erhalten. Der dazu benutzte Stahl der Qualität St36 mit 0,08 Gew.-% Kohlenstoff weist neben einer geringen Perlitbildung nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen erwartungsgemäß eine deutliche Korngrenzenbelegung mit Kohlenstoff auf. Bei einer potentiostatischen Polarisierung des Stahls im Aktivbereich bestehen gewisse Tendenzen für einen bevorzugten Korrosionsangriff des Ferrits in Perlitbereichen. Auch im Potentialbereich der SprK, in welchem massive Magnetitschichten entstehen, bleibt der bevorzugte Angriff des Ferrits in Perlitbereichen sowie ein ausgeprägter Korngrenzenangriff erhalten, der an diesen charakteristischen Stellen

zu tiefen Gräben im Oxid führt (vgl. Abb. 98). Dieser Befund läßt sich zunächst durch die von Parkins für das System unlegierter Stahl/Nitratlösung angenommene Wirkung der Carbidgebiete als Lokalkathoden deuten, die einen bevorzugten Angriff der angrenzenden Ferritgebiete begünstigen. Damit erhebt sich aber zwangsläufig die Frage, warum aufgrund derartiger Befunde am unlegierten Stahl in der Carbonat/Bicarbonat- Lösung im Anfälligkeitsbereich gegen interkristalline SpRK ohne Einwirkung mechanischer Zugspannungen keine merklichen interkristallinen Korrosionserscheinungen auftreten. Diese Frage läßt sich durch einen Querschliff einer spannungsfrei korrodierten Probe im kritischen Potentialbereich eindeutig klären. Nach dem mikrophotographischen Befund der Abb. 116 wird die Deckschichtbildung im Korngrenzenbereich keineswegs unterbunden, sondern vielmehr behindert. Durch die zeitliche Verzögerung oder aber langsamere Bildungsgeschwindigkeit der Schicht in diesen Gebieten kann in den ersten Stufen der ablaufenden Korrosionsvorgänge zunächst ein bevorzugter Korngrenzenangriff stattfinden, der dann zum Stillstand kommt, wenn auch die Korngrenzengebiete durch eine Oxidschicht hinreichend geschützt sind. Nach diesem experimentellen Befund scheint sich beim vorliegenden Korrosionssystem einerseits sowohl der unedlere Charakter des Ferrits im Vergleich zu den edleren Carbiden auf einen selektiven Korrosionsangriff, als auch die vermutete schlechtere Passivierung, oder vielmehr verzögerte Deckschichtbildung in den mit Kohlenstoff angereicherten Korngrenzengebieten auszuwirken.

Die nachweislich auch in Korngrenzengebieten stattfindende Deckschichtbildung (Abb. 116) kann als Ursache für die Beschränkung des interkristallinen Korrosionsangriffs mechanisch unbeanspruchter Proben auf eine schmale Oberflächenrandzone von nur wenigen μm angesehen werden. Andererseits können durch den zunächst ablaufenden Korngrenzenangriff



Abb. 116:

Verzögerte Deckschichtbildung in Korngrenzenbereichen
des Stahls in 1,5 N ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)

die ersten Voraussetzungen für einen eventuellen "Rißkeim" geschaffen werden. Ein wachstumsfähiger Rißkeim kann allerdings erst unter der zusätzlichen Einwirkung einer mechanischen Zugbeanspruchung entstehen, da es hierfür erforderlich wird, die schützende Oxidschicht im Korngrenzen-

bereich zu durchbrechen und das Rißwachstum einzuleiten. Nach SpRK-Prüfungen an zunächst bei einem kathodischen bzw. anodischen Schutzpotential unter konstanter Zuglast vorgedehnten Proben zu schließen, scheint die Tiefe und Schärfe der durch den zuerst stattfindenden bevorzugten Korngrenzenangriff entstehenden Korngrenzenkerben auszureichen, um beim benutzten Weichstahl sowohl in Ammoniumcarbonat als auch Alkalicarbonat/Bicarbonatlösungen, unter der alleinigen Einwirkung einer makroskopisch reinen Zugspannung, ohne weitere merkliche makroskopische Verformungsvorgänge des Stahls Spannungskorrosionsrisse zu initiieren. Meines Erachtens muß es sich jedoch hierbei dennoch nicht um einen rein spannungsinduzierten Korrosionsprozeß handeln. Es kann nämlich nicht ausgeschlossen werden, daß die Spannungsüberhöhung im Grund von derartigen Korngrenzenkerben ausreicht, um die für die Entstehung eines wachstumsfähigen Rißkeimes erforderlichen Verformungsvorgänge in lokalen Bereichen ablaufen zu lassen. Eine starke Stützung dieser Hypothese ist durch den Befund gegeben, daß an vorgedehnten Proben die Inkubationszeit zur Erzeugung eines wachstumsfähigen Spannungskorrosionsrisses in Ammoniumcarbonat deutlich geringer ist als in Carbonat/Bicarbonat, entsprechend merklich unterschiedlicher Tiefen der durch lokale Korrosionsvorgänge hervorgerufenen Korngrenzenkerben in diesen beiden Angriffsmitteln, die somit unterschiedlich starke Spannungsüberhöhungen im Kerbgrund erwarten lassen.

Auch die Beschleunigung der Rißentstehungsvorgänge unter zeitlich konstanter Zuglast nicht vorgedehnter Proben kann als starkes Argument für die Bedeutung der Dehnungsvorgänge des Werkstoffs hinsichtlich der Rißauslösungsvorgänge gewertet werden, was insofern verständlich ist, als nach den obigen Darlegungen eine oxidbedeckte Korngrenzenkerbe erst durch Deckschichtaufreißvorgänge weiterwachsen kann und die Belastungsdehnung sowie das sich an-

schließende Kriechen des Stahls diese Forderung erfüllen kann. Eine besondere Bedeutung für die Rißentstehung muß dabei dem Kriechverhalten des Werkstoffs beigemessen werden, da nach Beaufschlagung der Probe mit einer Zugspannung oberhalb der unteren kritischen rißauslösenden Grenzspannung, Kriechgeschwindigkeiten des Stahls in der SpRK-Prüflösung auftreten, die über einen längeren Zeitraum den kritischen rißauslösenden Dehngeschwindigkeiten im Constant-Strain-Rate-Versuch entsprechen, eine Tatsache die man bislang nicht erkannt hat, weil man nie den Versuch unternommen hat, die unter Bedingungen einer konstanten Last auftretenden realen Werte der Kriechgeschwindigkeit mit denen kritischer Dehngeschwindigkeiten im Constant-Strain-Rate-Versuch zu vergleichen. Dieser wesentliche experimentelle Befund führt zur Erkenntnis, daß, zumindest beim vorliegenden SpRK-System, während der Rißentstehungsphase unabhängig von den beiden Prüfverfahren stets kritische rißauslösende Dehngeschwindigkeiten vorherrschen und somit hinsichtlich der mechanischen Einflußgrößen kein Unterschied grundsätzlicher Art besteht.

Bei dieser vergleichenden Betrachtung der bei beiden Prüfverfahren auftretenden mechanischen Einflußgrößen wurde die Höhe und Zeitdauer der jeweils vorherrschenden Dehngeschwindigkeit in den Vordergrund gerückt und der dabei erzielten Gesamtdehnung des Werkstoffs eine weniger große Bedeutung beigemessen. Diese Annahme hat beim vorliegenden Korrosionssystem St36/Carbonatlösung insofern eine gewisse Berechtigung, als bei Versuchen mit konstanter Dehngeschwindigkeit auch bei einer Beschränkung der Dehnungsvorgänge auf den Elastizitätsbereich des Stahls, beispielsweise durch zyklische Belastungs- und Entlastungsvorgänge, Spannungskorrosionsrisse entstehen können und die Zeitdauer für die Ausbildung wachstumsfähiger Risse nach bisherigen Versuchen keineswegs länger war als bei fortgesetzter Dehnung über die Streckgrenze hinaus. Allerdings kann aus diesen Befunden keine klare Aussage über eine eventuell erforderliche

Verformungshöhe getroffen werden, da beim unlegierten Stahl plastische Verformungsvorgänge an bevorzugt angegriffenen Korngrenzenbereichen ablaufen können.

Aufgrund der erhaltenen Untersuchungsergebnisse muß jedenfalls angenommen werden, daß beim Einfluß der mechanischen Kenngrößen auf die Spannungsrißkorrosion des unlegierten Stahls die "Dynamik" der ablaufenden Vorgänge im Vordergrund steht. Auch bei den elektrochemischen Einflußgrößen der SpRK des vorliegenden Korrosionssystems kommt es primär auf die Kinetik der ablaufenden Vorgänge an. Jedenfalls läßt sich nur unter diesem Gesichtspunkt die Beschränkung der SpRK-Anfälligkeit des unlegierten Stahls auf einen schmalen kritischen Potentialbereich verstehen. So haben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Repassivierungsverhalten des Stahls in der Carbonat/Bicarbonat-Lösung eindeutig ergeben, daß sich die Anfälligkeit des Stahls gegen interkristalline Korrosion auf einen Potentialbereich niedriger "Repassivierungsgeschwindigkeit" beschränkt, wobei hierbei nicht zum Ausdruck kommen soll, daß es sich bei den entstehenden Deckschichten um wahre Passivfilme handelt. Der Einfluß des Repassivierungsverhaltens auf die SpRK ist beim vorliegenden Korrosionssystem so stark ausgeprägt, daß sich der kritische rißauslösende Potentialbereich sowohl zur kathodischen wie auch anodischen Seite hin durch die Repassivierungskonstante und ebenso durch den potentialabhängigen Ladungsumsatz an mechanisch aktivierten Elektroden scharf abgrenzen läßt. Aus diesem experimentellen Befund muß geschlossen werden, daß für die Rißfortschrittgeschwindigkeit die Repassivierungsgeschwindigkeit und damit der für die jeweiligen Elektrodenpotentiale maximal erreichbare Ladungsumsatz für die Metallauflösung an der aktiven Rißspitze, im Vergleich zur übrigen deckschichtbehafteten Probenoberfläche, die wesentliche elektrochemische Kenngröße darstellt. Für den Rißfortschritt ist jedoch die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen allein nicht hinreichend, es wird vielmehr auf das Zusammenspiel der elektrochemischen und der mechanischen Vorgänge ankommen.

Unter Hinzunahme der mechanischen Einflußgrößen bedeutet das, daß beim Mechanismus der SpRK des vorliegenden Korrosionssystems zwei wesentliche kinetische Vorgänge zu betrachten sind. Die mechanische Spannung, die eine Dehngeschwindigkeit an der Rißspitze hervorruft, ist für die Erzeugung frischer aktiver Metallfläche an der Rißspitze verantwortlich. Dabei sind einerseits die mechanischen Eigenschaften der Schicht von Bedeutung, da sie bestimmen, ob und an welcher Stelle das Oxid bricht, und zum anderen die Gleitart des Werkstoffs, da sie die Höhe der Gleitstufe und damit die Größe der frisch erzeugten aktiven Fläche bestimmt. Die elektrochemischen Reaktionen sind für die Repassivierung dieser Flächen verantwortlich. Die Dehngeschwindigkeit als wesentliche mechanische Variable, die die Geschwindigkeit bestimmt mit der frische Oberfläche erzeugt wird, kann also in gewisser Hinsicht mit dem Elektrodenpotential, das die Repassivierungsgeschwindigkeit bestimmt, verglichen werden. Um Bedingungen für einen wachstumsfähigen Spannungskorrosionsriß zu erhalten, müssen die Dehngeschwindigkeit und die Repassivierungsgeschwindigkeit an der Rißspitze in einem gewissen permanent kritischen Zustand sein. Ist die Repassivierungsgeschwindigkeit zu schnell, wie das beispielsweise oberhalb des kritischen Grenzpotentials der SpRK des vorliegenden Systems der Fall ist, so heilt die durch einen Gleitprozeß entstehende aktive Stelle so schnell aus, daß keine merkliche Metallauflösung stattfindet und somit keine Bedingungen für einen wachstumsfähigen Riß geschaffen werden können. Hierzu wären hohe Dehngeschwindigkeiten des Werkstoffs erforderlich, die aber ihrerseits zu einem duktilen Bruch der Probe führen ehe die Korrosionsreaktionen zum Tragen kommen. Bei einer hinreichend langsamen Repassivierungsgeschwindigkeit, wie sie im kritischen Potentialbereich vorherrscht, kann dagegen im Zeitraum zwischen dem Aufreißvorgang der Schicht und ihrer vollständigen Wiederausheilung eine lokale Metallauflösung stattfinden, deren Betrag sich aus dem Ladungsumsatz

der Repassivierungskurve abzüglich der Deckschichtenbildungsumsätze ergeben wird, und einen entsprechenden Rißfortschritt bewirken. Diese Ladungsmenge läßt sich experimentell nicht bestimmen, da man nur das i - t -Verhalten der gesamten Probenoberfläche experimentell erfassen kann und die Zahl der entstehenden Risse, die wahre Größe der aktiven Fläche an der Rißspitze und das dort vorherrschende wahre i - t -Verhalten nicht meßbar ist. Aus Schabversuchen mechanisch aktivierter Elektroden lassen sich jedoch die für die einzelnen Elektrodenpotentiale maximal erreichbaren Aktivströme i_s , die stationären Stromdichten deckschichtbehafteter Elektroden i_p und die maßgebliche Repassivierungskonstante α bestimmen. Aus derartigen Versuchen ist es möglich, die zwischen dem vollständig aktiven und vollständig deckschichtbehafteten Elektrozustand umgesetzte Ladungsmenge der Metallauflösung größenordnungsmäßig abzuschätzen. Diese Größe ist empfindlich vom Elektrodenpotential abhängig und erreicht die höchsten Werte im kritischen rißauslösenden Potentialbereich. Wesentlich ist jedoch, daß der auf ein bestimmtes Zeitintervall bezogene Ladungsumsatz sowohl unterhalb als auch oberhalb des SprK-Bereichs sehr kleine Werte anstrebt und damit anzeigt, daß die für die Rißentstehung bzw. den Rißfortschritt erforderliche Metallauflösung in diesem Potentialbereich nicht mehr gewährleistet ist.

Auf die Spitze eines wachsenden Risses übertragen, was natürlich nur mit Einschränkung geschehen kann, bedeutet das, daß bei einer Beanspruchung der Probe mit einer konstanten Last, die Rißfortschrittgeschwindigkeit durch die nach einem jeweiligen Gleitvorgang an der frisch erzeugten aktiven Metalloberfläche umgesetzte Ladungsmenge der Metallauflösung beschrieben werden kann. Und hierbei kommt die Kinetik der mechanischen und elektrochemischen Vorgänge zum Tragen. Breitete sich ein Riß durch die anodische Metallauflösung um die Strecke Δa aus, so wird hierdurch eine Verminderung des Restquerschnitts der Probe bewirkt, was

zu einer gewissen Erhöhung der Spannung führt. Durch diese Spannungserhöhung werden vorzugsweise im Kerbgrund erneute Verformungsvorgänge ausgelöst. In diesem Bereich treten Kriechvorgänge auf, die durch eine zeitlich abnehmende Kriechgeschwindigkeit gekennzeichnet sind, da das Metall relaxiert und die Dehnungsvorgänge abbaut. Da es im Rißspitzenbereich einen Dehnungsgradienten geben wird, kann die auftretende Änderung der Dehngeschwindigkeit sich von der an glatten Proben unter Einwirkung einer gleichmäßigen Spannung erhaltenen unterscheiden. Darüber hinaus sind Verfestigungsvorgänge zu berücksichtigen. Im Hinblick auf einen möglichen Rißfortschritt ist jedoch anzunehmen, daß durch die im Kerbgrund vorübergehend ablaufenden Verformungsvorgänge frische Metalloberfläche freigelegt wird und eine hinreichende Ladungsmenge der Metallauflösung umgesetzt werden muß, ehe die Verformungsvorgänge soweit abgebaut werden, daß sich die Rißspitze vollständig repassiviert. Fände eine vorzeitige Repassivierung statt, so könnte die ungenügende Metallauflösung keinen hinreichenden weiteren Spannungsanstieg bewirken und der Riß käme zum Stillstand bzw. würde überhaupt nicht entstehen können. Unter Bedingungen einer konstanten Last und kritischer Repassivierungsgeschwindigkeiten wird bei den weiteren Rißfortschritten dagegen die im Kerbgrund jeweils erreichte Spannungsüberhöhung immer größer und folglich ist ein Zustand stets aktiver Rißspitze gewährleistet. Unter dem Gesichtspunkt einer ständig steigenden Spannung und damit zunehmender Rißfortschrittgeschwindigkeit stellt sich die Frage, ob die Repassivierung, die eine primär potentialabhängige Größe darstellt und sich auf die weitgehend entlasteten Rißflanken erstreckt, nicht zunehmend hinter der wahren Rißspitze herhinkt. Das ist meines Erachtens insofern nicht zu erwarten, als die Rißfortschrittgeschwindigkeit einen kinetischen Vorgang darstellt, der letztlich durch den langsamsten Vorgang aller beteiligten Vorgänge bestimmt wird. Und es gibt ja genügend Beispiele, bei denen bei höheren Werten des Spannungsintensitätsfak-

tors K_I - und diese Kenngröße beschreibt den wahren Spannungszustand vor der Rißspitze besser - die Rißfortschrittgeschwindigkeit in einem weiten K_I -Bereich weitgehend unabhängig von der Höhe dieses Wertes ist. Bei niedrigen K_I -Werten wird dagegen eine logarithmische Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit von K_I beobachtet, was sich dahingehend erklären läßt, daß die Aufeinanderfolge von Gleitereignissen seltener wird und das i-t-Verhalten zwischenzeitlich stärker abklingen kann, was zur Folge hat, daß die Rißspitze zwar noch, relativ gesehen, aktiver ist als die weiter entfernten Rißflanken, dadurch aber der für einen bestimmten Rißfortschritt um Δa erforderliche Mindestumsatz der Ladungsmenge erst nach längeren Zeiten erreicht wird.

Zusammenfassend läßt sich der Mechanismus für die interkristalline SpRK des unlegierten Stahls in Carbonatlösungen durch eine hinreichend schnelle anodische Metallauflösung im Rißgrund beschreiben. Die Kinetik des Rißfortschritts wird durch einen permanent kritischen Zustand der im Rißspitzenbereich vorherrschenden kritischen Dehngeschwindigkeit und einer kritischen Repassivierungsgeschwindigkeit bewirkt.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND GEMEINSAME GESICHTSPUNKTE BEIM SPRK-VERHALTEN VON Cu₇₀Zn₃₀ UND UNLEGIERTEM STAHL

Für beide untersuchte SPRK-Systeme Cu₇₀Zn₃₀/ammoniakalische Lösung und unlegierter Stahl/Carbonat-Lösung kann als Mechanismus der SPRK eine bevorzugte elektrochemische Metallauflösung am Rißgrund angenommen werden. Als allgemeinsten Gesichtspunkt für diese Art der elektrochemischen Selektivität ist die Bildung von Oberflächenfilmen anzunehmen. Entsprechend ist bei beiden Korrosionssystemen nur in Potentialbereichen oxidischer Deckschichten SPRK möglich. Auch am System Cu₇₀Zn₃₀/1 M ammoniakalische Lösung kann - entgegen bisheriger Annahmen - unter deckschichtfreien Bedingungen keine SPRK ausgelöst werden. Vielmehr werden auch in schwach alkalischer bislang als nicht-deckschichtbildend bezeichneter Lösung, in völliger Analogie zum neutralen Angriffsmedium, oxidische Deckschichten ausgebildet, die je nach Elektrodenpotential aus ZnO bzw. Zn(OH)₂, Cu₂O oder CuO bestehen. Mit zunehmender Alkalität ist bei höherer anodischer Polarisation darüber hinaus mit einer Art "Sekundärpassivität" durch Kupferhydroxid zu rechnen.

Andererseits stellt die Deckschichtbildung, wiederum sowohl für unlegierten Stahl als auch für die CuZn-Legierung zutreffend, nur eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für die SPRK dar. So kann am unlegierten Stahl in Carbonatlösung einerseits erst nach Überschreiten des Elektrodenpotentials für die Magnetitbildung interkristalline SPRK ausgelöst werden, andererseits wird diese aber auch zur anodischen Seite hin scharf begrenzt und nach Ausbildung eines gut schützenden FeOOH- bzw. Fe₂O₃·H₂O-Passivfilms vollständig unterbunden. Auch am Cu₇₀Zn₃₀ konnte nicht im gesamten Deckschichtenbereich SPRK nachgewiesen werden. Die Legierung ist vielmehr im Potentialbereich der ZnO-Bildung beständig, wohl aber

unter Kupferoxid-Oberflächenbedingungen äußerst anfällig gegen SpRK. Bei derartigen Befunden läge es zunächst nahe anzunehmen, daß die Oxidart von entscheidender Bedeutung für das SpRK-Verhalten eines metallischen Werkstoffs sein könnte. Die experimentellen Untersuchungen bezüglich des möglichen Einflusses der verschiedenen Oberflächenschichten auf das SpRK-Verhalten der beiden zur Diskussion stehenden Systeme haben jedoch gezeigt, daß es weniger auf die Oxidart ankommt, und die chemische Zusammensetzung des Oxids, zumindest in einzelnen Fällen, wenn überhaupt, eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint. So ist nach den experimentellen Befunden als mögliche Ursache für das Unterbleiben von SpRK-Erscheinungen an Cu70Zn30 im kathodischen Potentialbereich, d.h. bei Vorliegen von ZnO-Filmen, wahrscheinlich nicht das Oxid, sondern vielmehr die Tatsache anzusehen, daß unter diesen elektrochemischen Bedingungen sich die Legierung an Orte verletzter Deckschichten nicht hinreichend schnell auflösen kann und damit nicht die erforderliche elektrochemische Differenzierung für die Entstehung und das Wachstum eines Spannungskorrosionsrisses geschaffen wird. Eine Stützung dieser Annahme ist auch darin zu sehen, daß die Legierung in $\{\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\}$ -Lösung zu keinen oder zumindest keinen merklichen Entzinkungserscheinungen führt.

Eine derartige Argumentation kann jedoch beim Unterbleiben der SpRK im Fe_2O_3 -Passivbereich des Stahls in Carbonaten nicht herangezogen werden, da sich der Stahl in diesem Bereich, wie durch mechanische Aktivierung der Probenoberfläche gezeigt werden konnte, an deckschichtfreien Oberflächen mit hoher Geschwindigkeit auflöst. Im Vergleich zu rißauslösenden Potentialwerten erreicht die Schabstromdichte mehr als den doppelten Betrag. Und dennoch ist der Werkstoff unter Fe_2O_3 -Oberflächenschichtbedingungen beständig gegen SpRK. Als Ursache für dieses Verhalten kann die unter diesen elektrochemischen Bedingungen vorherrschende hohe Repassivierungs-

geschwindigkeit angesehen werden. Unter mechanischer Beanspruchung des Stahls entstehende Deckschichtverletzungen heilen folglich so schnell aus, daß keine hinreichend hohe lokale Metallauflösung stattfinden kann, um eine Rißentstehung zu ermöglichen.

Im kritischen rißauslösenden Potentialbereich des Stahls ist nach Schabversuchen die Repassivierungsgeschwindigkeit deutlich geringer und demzufolge kann bis zur vollständigen Wiederausheilung von Deckschichtverletzungen, trotz einer insgesamt niedrigeren, maximal erreichbaren Aktivstromdichte, ein höherer Ladungsumsatz für die Metallauflösung während der Ausheilphase der Schicht stattfinden. Schätzt man aus Schabexperimenten an der Probenoberfläche die jeweils umgesetzte Ladungsmenge aus der Schabstromdichte, der stationären Stromdichte deckschichtbehafteter Elektroden sowie der jeweils vorherrschenden Repassivierungskonstanten ab, so ergibt sich eine deutliche Potentialabhängigkeit mit einem Höchstwert der umgesetzten Ladungsmenge im kritischen Potentialbereich. Sowohl beim unteren wie auch beim oberen kritischen Grenzpotential der SpRK strebt diese Ladungsmenge sehr kleine Werte an. Es mag dahingestellt bleiben, ob und inwieweit sich derartige an der Probenoberfläche gewonnene Aussagen auf den Rißspitzenbereich übertragen lassen. Da jedoch am unlegierten Stahl in Carbonaten der Rißfortschritt rein interkristallin erfolgt und nach metallographischen Untersuchungen die Magnetitbildung an Korngrenzen deutlich verzögert abläuft, nicht dagegen die Fe_2O_3 -Bildung, kann das Verhältnis der an Korngrenzen im Vergleich zur Probenoberfläche umgesetzten Ladungsmenge der Metallauflösung im Magnetitbereich nur noch weiter erhöht werden. Darüber hinaus ist die, wenn auch mit zeitlicher Verzögerung erfolgende, Deckschichtbildung an Korngrenzen als Ursache für die Beschränkung des interkristallinen Korrosionsangriffs auf oberflächennahe Bereiche anzusehen. Erst unter der Einwirkung einer mechanischen Zugbeanspruchung des Stahls

kann an derartigen Korngrenzenkerben ein wachstumsfähiger Spannungskorrosionsriß entstehen.

Untersuchungen zum Einfluß der Belastungsart haben ergeben, daß eine Rißbildung sowohl unter der Einwirkung einer zeitlich konstanten kritischen Dehngeschwindigkeit, einer zeitlich konstanten Zuglast und selbst bei zeitlich konstanter weitgehendreiner Zugspannung ohne weitere makroskopische Verformung des Stahls erfolgen kann. Der letztere Einfluß konnte durch statische Vorbelastung des Stahls bei einem kathodischen bzw. anodischen Schutzpotential geprüft werden, wobei der Werkstoff erst nach weitgehendem Abklingen aller makroskopisch meßbaren Kriechvorgänge in den Anfälligkeitsbereich umpolarisiert wurde. Bei der Rißentstehung unter derartigen Versuchsbedingungen muß es sich dennoch nicht um einen rein spannungsinduzierten Korrosionsvorgang handeln, da vor den rein elektrochemisch erzeugten Korngrenzenkerben an der Probenoberfläche lokale Verformungsvorgänge nicht auszuschließen sind, zumal beim vorliegenden Korrosionssystem die SprK-Vorgänge unter äußerst geringer Dehngeschwindigkeit von ca. 10^{-7} sec^{-1} bevorzugt ablaufen.

In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß nach Beanspruchung des unlegierten Stahls mit einer zeitlich konstanten Last oberhalb der unteren kritischen Grenzlast, während der Kriechphase des Werkstoffs über viele Stunden Dehngeschwindigkeiten vorherrschen, die den kritischen Werten des Stahls im Constant-Strain-Rate-Versuch entsprechen. Somit wird verständlich, daß der Werkstoff sowohl unter zeitlich konstanter Dehngeschwindigkeit wie auch zeitlich konstanter Last SprK-anfällig ist, da bei beiden Prüfverfahren während der Rißentstehungsphase letztlich kritische Dehngeschwindigkeiten vorherrschen. Der maßgebliche Einfluß kritischer $\dot{\epsilon}$ -Werte kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß bei einer Wechsellastbeanspruchung des Stahls, falls diese mit einer kritischen Geschwindigkeit bezüglich Dehnung und Entspan-

nung durchgeführt wird, sogar im Belastungsbereich unterhalb der unteren kritischen statischen Grenzlast Rißentstehungsvorgänge ausgelöst werden können und damit die maßgebliche Grenzspannung deutlich erniedrigt werden kann.

Unter dem Einfluß der ablaufenden Dehnungsvorgänge des Werkstoffs kann einerseits die erforderliche Deckschichtschädigung für die Rißentstehung erfolgen und andererseits das ständige Aufrechterhalten einer frischen aktiven Metallfläche im Rißgrund eines fortschreitenden Risses gewährleistet werden. Die Forderung kritischer Werte der Dehngeschwindigkeit ist insofern verständlich als der Rißfortschritt einen kinetischen Vorgang darstellt und beim experimentell beobachteten kontinuierlichen Wachstum der interkristallinen Spannungskorrosionsrisse erst durch das Zusammenwirken kritischer Dehngeschwindigkeiten und kritischer Repassivierungsgeschwindigkeiten ein permanent kritischer Zustand an der Rißspitze aufrecht erhalten werden kann. Das erforderliche gleichzeitige Zusammenwirken kritischer elektrochemischer und kritischer mechanischer Parameter läßt sich dahingehend nachweisen, daß sowohl bei kritischer Repassivierungsgeschwindigkeit im SpRK-Bereich und zu hoher nicht kritischer Dehngeschwindigkeit, als auch bei kritischer Dehngeschwindigkeit und zu hoher nicht kritischer Repassivierungsgeschwindigkeit im Fe_2O_3 -Passivbereich, eine SpRK-Beständigkeit des Stahls in Carbonatlösung hervorgerufen werden kann.

Auch beim System Cu70Zn30/ammoniakalische Lösung entscheidet das Zusammenwirken elektrochemischer und mechanischer Parameter über das SpRK-Verhalten. Und dennoch läßt sich das SpRK-Modell des Stahls nicht unmittelbar auf CuZn-Legierungen übertragen. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich schon insofern, als die Rißausbreitung in Cu70Zn30 sowohl inter- als auch transkristallin erfolgen kann und das Rißwachstum darüber hinaus stark diskontinuierlich erfolgt und somit die Rißspitze während der Rißstillstandsphasen

repassivieren kann. Im Gegensatz zum Stahl bleibt also die Rißspitze nicht ständig aktiv und muß unter dem Einfluß der mechanischen Zugbeanspruchung durch Gleitvorgänge immer wieder erneut aktiviert werden, was nur aufgrund der grobgleitenden Eigenschaft dieser Legierung möglich ist. Unter diesem Gesichtspunkt herrschen bei der Rißentstehung und Rißausbreitung weitgehend analoge Bedingungen vor. Ob und an welcher Stelle unter dem Einfluß der Verformung der Legierung die für die Rißentstehung und das Rißwachstum erforderlichen Deckschichtschädigungen hervorgerufen werden können, hängt einerseits von den Verformungseigenschaften des Werkstoffs und andererseits entscheidend von den jeweils vorliegenden Oberflächenschichten ab.

CuO-Schichten können je nach Polarisationshöhe und Polarisationsdauer Dicken bis zu 20 μm erreichen. Selbst bei der grobgleitenden Legierung Cu70Zn30 mit einer außergewöhnlich hohen maximalen Gleitstufenhöhe von 1 μm und mehr und der weitgehend unbehinderten Versetzungsbewegung in diesem Oxid, kann die Gleitstufenhöhe niemals die Deckschichtdicke übersteigen und aktives Metall freilegen. Dieser Befund ist als Ursache für das Unterbleiben transkristalliner Spannungsrißkorrosionsvorgänge unter CuO-Oberflächenschichtbedingungen anzusehen. Schädigungen der CuO-Schicht treten jedoch in Korngrenzenbereichen auf, an denen aufgrund des epitaktischen Wachstums Schichten unterschiedlicher Orientierung aneinandergrenzen, die bereits im mechanisch beanspruchten Zustand in diesen Zonen starke Störungen aufweisen. An diesen Schwachstellen kann die Schicht unter Zugbeanspruchung bevorzugt reißen und somit das Entstehen und Fortschreiten interkristalliner Risse begünstigen. Hinzu kommt, daß, zumindest beim rekristallisierten und schwach kaltgewalzten Material, durch die Zugbeanspruchung der Legierung im SPRK-Versuch sich die Versetzungen vorzugsweise an Korn- und Zwillingsgrenzen als Versetzungshindernisse aufstauen und daher in diesen Bereichen Gleitvorgänge mit

hoher Gleitstufenhöhe am ehesten zu erwarten sind. Die Verminderung der Reißfortschrittgeschwindigkeit an stark kaltgewalztem CuO -behaftetem Material läßt sich darauf zurückführen, daß sich die Versetzungen aufgrund ihrer hohen Dichte in ihrer Bewegung gegenseitig behindern und mit zunehmendem Kaltwalzgrad die Grobgleitung allmählich in Feinleitung übergeht.

Bei den wesentlich dünneren Cu_2O -Schichten, deren Dicken durchschnittlich weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ betragen und damit die Größenordnung der Gleitstufenhöhe des Metalls aufweisen, wäre von vorneherein mit der Begünstigung transkristalliner Reißentstehungsvorgänge in Gleitstufenbereichen zu rechnen. Allerdings ist aufgrund der erhaltenen experimentellen Ergebnisse über den Einfluß der Kupferoxidschichten auf die Versetzungsbewegung zu berücksichtigen, daß gerade Cu_2O -Oberflächenfilme die Versetzungsbewegung in der Probenoberfläche entscheidend behindern können und im Vergleich zu CuO keine scharfen Abgleitvorgänge in der Cu_2O -Oberflächenschicht auftreten. Das Oxid platzt vielmehr in Zonen hoher Versetzungsdichten auf und auch teilweise ab und sorgt somit, trotz Behinderung der Versetzungsbewegung, für eine ausgeprägte Deckschichtschädigung an Kristallflächen und begünstigt damit transkristalline Reißbildungsvorgänge. An rekristallisiertem Cu_2O -behaftetem $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ erfolgt der Reißfortschritt dennoch weitgehend interkristallin, was wiederum auf den hohen Versetzungsaufstau an Korngrenzen dieses Werkstoffzustandes zurückzuführen ist. Erst mit zunehmendem Kaltwalzgrad der Legierung tritt die Entstehung und das Wachstum transkristalliner Spannungskorrosionsrisse in den Vordergrund. Das vornehmliche Auftreten von Deckschichtschädigungen an Schnittpunkten sich kreuzender Gleitbänder zeigt, daß auch an Kristallflächen entstehende Reißkeime auf Zonen hoher Versetzungsdichten und Versetzungsaufstauungen beschränkt bleiben.

Entscheidend für das trans- und/bzw. interkristalline Bruchverhalten von Cu70Zn30 in ammoniakalischer Lösung ist das Zusammenwirken des metallphysikalischen Werkstoffzustandes und insbesondere dessen Verformungsverhalten mit der jeweils vorliegenden oxidischen Deckschicht, deren Art, Oxiddicke und insbesondere auch deren beider Einfluß auf die Versetzungsbewegung in den Oberflächenzonen der oxidbehafteten Probe. Der eigentliche Rißfortschritt erfolgt durch bevorzugte anodische Metallauflösung in denjenigen Zonen, in denen durch Gleitvorgänge des Werkstoffs hinreichende Deckschichtschädigungen hervorgerufen werden können. Da der Rißfortschritt stark diskontinuierlich erfolgt und die Deckschicht immer wieder erneut aufgerissen werden muß, wird verständlich, daß der Rißpfad in der Cu70Zn30 Legierung stets kristallographisch fixiert ist.

Sowohl an Messing als auch an unlegiertem Stahl wird die Rißentstehung durch den Einfluß der Art, Morphologie und Dicke des oxidischen Oberflächenfilms auf die Verformung des metallischen Werkstoffs in seinen Oberflächenbereichen bewirkt. Der Rißfortschritt, der einen kinetischen Vorgang darstellt, wird durch die Geschwindigkeit mit der an der Rißspitze frische aktive Metalloberfläche entsteht und die Geschwindigkeit mit der eine solche Stelle repassiviert, und damit letztlich durch den Ladungsumsatz der Metallauflösung zwischen zwei Gleitereignissen bestimmt.

5. LITERATURVERSZEICHNIS

1. H.-J. Engell und M.O. Speidel, Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) 281
2. H.-J. Engell, A. Bäumel und K. Bohnenkamp, Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962) 285
3. K. Bohnenkamp, Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) 361
4. E. Brauns und H. Ternes, Werkstoffe und Korrosion 19 (1968) 1
5. T.R. Beck in: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ed. R.W. Staehle), NACE Houston Texas 1969, S. 605
6. H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag Berlin 1979, S. 210
7. T.R. Beck, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 551 und 115 (1968) 890
8. H. Gräfen, Mitt. Verein. Großkesselbes. Nr. 73 (1961) 280
9. G. Herbsleb und W. Schwenk, Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 1
10. W. Stichel, Werkstoffe und Korrosion 26 (1975) 537
11. E. Wendler-Kalsch, Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 703
12. P.R. Swann, Corrosion 19 (1963) 102
13. R.M. Latanision und R.W. Staehle in: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ed. R.W. Staehle), NACE Houston Texas 1969, S. 214
14. P.R. Swann und J.D. Embury in: High Strength Materials (Ed. V.F. Zackay), J. Wiley New York 1965, S. 327
15. P.R. Swann und H.W. Pickering in: 2nd Internat. Conf. Met. Corr., New York 1963, S. 200
16. U.F. Frank, Z. Naturforschg. 4a (1949) 378
17. R.N. Parkins in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys (Ed. J.C. Scully), NATO Brussels 1971, S. 167

18. M.O. Speidel und M.V. Hyatt in: Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 2 (Ed. M.G. Fontana and R.W. Staehle), Plenum Press New York 1972, S. 115
19. J.A. Feeney und M.J. Blackburn in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys (Ed. J.C. Scully), NATO Brussels 1971, S. 355
20. H.W. Pickering in: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE Houston Texas 1969, S. 159
21. H. Kaiser, Dissertation, Erlangen 1976
22. E. Mattson, Electrochim. Acta 3 (1961) 279
23. T.P. Hoar und G.P. Rothwell, Electrochim. Acta 15 (1970) 1037
24. H.E. Johnson und J. Leja, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 638
25. E.N. Pugh in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys (Ed. J.C. Scully), NATO Brussels 1971, S. 418
26. H. Gräfen, Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) 305
27. G.M. Sparkes und J.C. Scully, Corrosion Science 14 (1974) 619
28. T.P. Hoar und C.J.L. Booker, Corrosion Science 5 (1965) 821
29. C. Edeleanu, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture (Ed. T.N. Rhodin), Interscience New York 1969, S. 97
30. A.J. Forty, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture (Ed. T.N. Rhodin), Interscience New York 1969, S. 99
31. L.H. Jenkins und R.B. Durham, J. electrochem. Soc. 117 (1970) 768
32. K. Nagel, R. Ohse und E. Lange, Z. Elektrochemie 61 (1957) 795
33. E. Lange und H. Göhr, Thermodynamische Elektrochemie, Hüthig Verlag Heidelberg 1962, S. 374
34. A. Frumkin, L. Nekrasov, V. Levich und J. Ivanov, J. electroanalyt. Chem. 1 (1959/60) 84

35. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Kupfer Teil B, Verlag Chemie Weinheim 1958, S. 51
36. W. Feitknecht, Métaux Corros. 23 (1947) 192
37. R. Grauer und H. Kaesche, Corrosion Science 12 (1972) 617
38. M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars Paris 1963, S. 384
39. M. Mourad, Dissertation, Erlangen 1976
40. K.E. Heusler und H. Schurig, Z. physik. Chem. N.F. 47 (1965) 117
41. K.E. Heusler, Berichte der Bunsengesellschaft für physikal. Chemie 72 (1968) 1197
42. B. Miller, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1117
43. J.B. Ivanov und V. Levich, Proc. Acad. Sci, USSR 126 (1959) 1029
44. W.A. Albery und S. Bruckenstein, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1920
45. B. Miller, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1675
46. H.L. Logan, The Stress Corrosion of Metals, John Wiley New York 1966, S. 156
47. M. Takano, Corrosion Science 11 (1971) 813
48. T. Misawa, Corrosion Science 18 (1978) 199
49. W. Lynes, Corrosion NACE 21 (1965) 125
50. H. Uhlig, K. Gupta und W. Liany, J. electrochem. Soc. 122 (1975) 343
51. P.T. Gilbert: Copper and Copper Alloys, in Corrosion Vol. 1, Metal/Environment Reactions (Ed. L.L. Shreir), Newnes-Butterworth London 1976, 4: 33
52. D.H. Thompson und A.W. Tracy, Metals Transactions (1949) 100
53. E.N. Pugh, J.V. Craig und W.G. Montague, Transactions of ASM 61 (1968) 468
54. E.N. Pugh und A.J. Forty in: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE Houston Texas 1969, S. 117

55. A.W. Blackwood und N. Stoloff, Transactions of ASM
62 (1969) 677
56. A.J. McEvily und A.P. Bond, J. electrochem. Soc.
112 (1965) 131
57. A.R. Baily, Met. Rev. 6 (1961) 101
58. S.C. Sircar, U.K. Chatterjee, M. Zamin und H.G. Vijayendra
Corrosion Science 12 (1972) 217
59. N. Ohtani und R.A. Dodd, Corrosion 21 (1965) 161
60. P.R. Swann und J. Nutting, J. Inst. Metals 90 (1961/62) 133
61. E.N. Pugh in: Environment-Sensitive Mechanical Behavior
(Ed. A.R.C. Westwood und N.S. Stoloff), Gordon and Breach
New York 1966 S. 351
62. E.N. Pugh, J.A.S. Green und A.J. Sedriks, Interfaces
Conference - Melbourne 1969, Butterworth 1969, S. 237
63. A.J. Forty und P. Humble, Phil. Mag. 8 (1963) 247
64. D. Tromans und J. Nutting, Corrosion 21 (1965) 143
65. H.E. Johnson und L. Leja, Corrosion 22 (1966) 178
66. H. Uhlig, K. Gupta und W. Lian, J. electrochem. Soc.
122 (1975) 343
67. Localized Corrosion (Ed. R.W. Staehle), NACE Houston
Texas 1974, S. 240, 312, 516, 581
68. K.J. Vetter und H.H. Strehblow, Ber. Bunsenges. phys.
Chemie 74 (1970) 449 und 1024
69. H.S. Campbell in: Localized Corrosion (Ed. R.W. Staehle),
NACE Houston Texas 1974, S. 625
70. P.R. Swann in: The Theory of Stress Corrosion Cracking
in Alloys, Ericeira 1971 (Ed. J.C. Scully), Brussels 1971,
S. 113
71. J.C. Scully in: The Theory of Stress Corrosion Cracking
in Alloys, Ericeira 1971 (Ed. J.C. Scully), Brussels 1971,
S. 127
72. J.R. Galvele et al in: Localized Corrosion (Ed. R.W.
Staehle), NACE Houston Texas 1974, S. 580
73. H.-J. Engell in: The Theory of Stress Corrosion Cracking
in Alloys (Ed. J.C. Scully), Brussels 1971, S. 86

74. B. Ilschner et al, Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 691
75. P.M. Latanision und R.W. Staehle, Acta Met. 17 (1969) 307
76. R.L. Segall in: Lit. 54 S. 119
77. M. Kermani und J.C. Scully, Corrosion Science 19 (1979) 489
78. M.O. Speidel: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE Houston Texas 1969
79. B. Pieger, Diplomarbeit, Erlangen 1979
80. H.-J. Engell, Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft, München 1970, S. 98
81. G. Vagnard und J. Washborn, J. am. Ceram. Soc. 51 (1968) 88
82. A. Bäuml und H.-J. Engell, Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) 379
83. H. Gräfen und D. Kuron, Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965) 285
84. W. Rädiker, Stahl und Eisen 73 (1953) 485
85. H.W. Schmidt et al, Corrosion 7 (1951) 295
86. G. Herbsleb, B. Pfeiffer, R. Pöpperling und W. Schwenk, Zeitschrift Werkstofftechnik 9 (1978) 1
87. M. Schneider, K.J. Kessler und H. Kaesche, Arch. Eisenhüttenwes. 50 (1979) 261
88. J. Venczel und G. Wranglen, Corrosion Science 4 (1964) 137
89. M.J. Humphries und R.N. Parkins in: Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking (Ed. R.W. Staehle), NACE Houston Texas 1969, S. 384
90. G. Herbsleb, R. Pöpperling und W. Schwenk, Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 165
91. G. Herbsleb, R. Pöpperling und W. Schwenk, 3R Intern. 13, (1974) 251
92. J. Sutcliffe, R. Fessler, W. Boyd und R. Parkins, Corrosion 28 (1972) 313
93. K.J. Kessler und E. Wendler-Kalsch, Werkstoffe und Korrosion 28 (1977) 78
94. D. Hixson und H.H. Uhlig, Corrosion 32 (1976) 56
95. R.N. Parkins, F. Mazza, J.J. Royuela und J.C. Scully Werkstoffe und Korrosion 23 (1972) 1020 und 1124

96. R.N. Parkins in: 5th Symposium on Pipe Line Research,
A6A. Cat. No. L 30174 (1974) U1-40
97. R. Münster und H. Gräfen, Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965) 277
98. W.R. Middleton, British Corrosion Journal 8 (1973) 62
99. J.G. Parker und W.G. Pearce, Corrosion 30 (1974) 18
100. H. Buhl in: Conference Proceedings of the 6th International
Congress on Metallic Corrosion, Sidney 1975
101. H. Buhl, Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 725
102. W. Fricke, R. Pöpperling und W. Schwenk, Stahl und
Eisen 95 (1975) 789
103. F. Janecek, Diplomarbeit, Erlangen 1977
104. M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Gauthier-
Villars Paris 1963, S. 309
105. D.D. Macdonald und D. Owen, J. Electrochem. Soc. 120
(1973) 317
106. B. Kabanov, R. Burstein und A. Frumkin, Discussions
Faraday Soc. 1 (1947) 259
107. A.J. Salkind, C.N. Venuto und S.U. Falk, J. Electrochem.
Soc. 111 (1964) 493
108. H. Göhr und E. Lange, Naturwiss. 43 (1956) 12
109. R.S. Schrebler-Guzmán, J.R. Vilche und A.J. Arvia,
Electrochim. Acta 24 (1979) 395
110. L.Ojefors, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1691
111. D. Geana, A.A. El Miligy und W.J. Lorenz, J. appl.
Electrochem. 4 (1974) 337
112. N. Sato, K. Kudo und R. Nishimura, J. Electrochem. Soc. 123
(1976) 1419
113. V.N. Flerov und L.J. Pavlova, Elektrokimiya 3 (1967) 621
114. R.D. Armstrong und J. Baurhoo, J. Electroanal. Chem.
34 (1972) 41
115. W. Schwenk, Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 740
116. H.L. Logan in: Physical Metallurgy of Stress Corrosion
Failure (Ed. T.N. Rhodin), New York Interscience
Publ. 1959, S. 295

- 117. H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag
Berlin 1979, S. 334
- 118. H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag
Berlin 1979, S. 309
- 119. R.N. Parkins, Conference on Fundamental Aspects of Stress
Corrosion Cracking, NACE Houston Texas 1969, S. 361
- 120. L. Graf und H. Becker, Zeitschrift für Metallkunde
62 (1971) 685
- 121. R.N. Parkins, J. Iron Steel Inst. 172 (1952) 149
- 122. H.H. Uhlig und J. Sava, Trans. Amer. Soc. Metals 56
(1963) 361
- 123. G. Wassermann, Chem. Fabrik 14 (1941) 323
- 124. R. Münster und H. Gräfen, Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965) 277
- 125. H.-J. Engell und A. Bäuml in: Physical Metallurgy of
Stress Corrosion Fracture (Ed. T.N. Rhodin), Interscience
Publishers 1959, S. 341

